МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.383–2018

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АММОНИЙНОГО АЗОТА В ВОДАХ

Методика измерений фотометрическим методом в виде индофенолового синего

Ростов-на-Дону
2018

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63
E-mail: info@gidrohim.com

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 383.RA.RU.311345–2017

Методика измерений массовой концентрации аммонийного азота в водах фотометрическим методом в виде индофенолового синего,

разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр-т Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону,

содержащаяся в РД 52.24.383-2018 Массовая концентрация аммонийного азота в водах. Методика измерений фотометрическим методом в виде индофенолового синего» на 45 с,

аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга от 15.12.2015 г. № 4091.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

Показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности приведены в приложении на 1 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор М.М. Трофимчук

Главный метролог А.А. Назарова

Дата выдачи свидетельства: 15.09.2017.

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.А. Андреев, канд. хим. наук (руководитель разработки), Н.С. Тамбиева (ответственный исполнитель), В.Е. Котова

3 СОГЛАСОВАН с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун»} 26.12.2017 и Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 01.03.2018

4 УТВЕРЖДЕН Руководителем Росгидромета 02.03.2018

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 02.04.2018 № 125

5 МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ»
Свидетельство об аттестации № 383.RA.RU.311345-2017 от 15.09.2017

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 22.03.2018 за номером РД 52.24.383-2018

7 ВЗАМЕН РД 52.24.383-2005 «Массовая концентрация аммиака и ионов аммония в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде индофенолового синего»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2028 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2018

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 4
4.3 Дополнительное оборудование и реактивы для очистки кристаллического фенола перегонкой 5
4.4 Дополнительное оборудование и реактивы для получения концентрированного раствора активного хлора 5
4.5 Дополнительное оборудование и реактивы для подготовки и регенерации колонки с катионитом 6
5 Метод измерения 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 7
7 Требования к квалификации операторов 7
8 Требования к условиям измерений 7
9 Подготовка к выполнению измерений 8
9.1 Отбор и хранение проб 8
9.2 Приготовление растворов 8
9.3 Подготовка посуды 14
9.4 Приготовление градуировочных растворов 15
9.5 Установление градуировочных зависимостей 16
9.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики 17
10 Порядок выполнения измерений 18
11 Обработка результатов измерений 20
12 Оформление результатов измерений 21
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 23
13.1 Общие положения 23
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 23
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 24
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 25
Приложение А (обязательное) Очистка кристаллического фенола перегонкой 26
Приложение Б (обязательное) Получение концентрированного раствора активного хлора 28
Приложение В (обязательное) Подготовка и регенерация колонки с катионитом 31

Приложение Г (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов хлорида аммония для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации аммонийного азота фотометрическим методом АР1-N-NH_4^+, АР2-N-NH_4^+, АР3-N-NH_4^+ 34

Введение

Аммонийный азот в водах находится, главным образом, в растворенном состоянии в виде ионов аммония и недиссоциированных молекул $NH_3 \cdot H_2O$, количественное соотношение которых имеет важное экологическое значение и определяется величиной pH и температурой воды. В то же время некоторая часть аммонийного азота может мигрировать в сорбированном состоянии на минеральных и органических взвесях, а также в виде различных комплексных соединений.

Присутствие в незагрязненных поверхностных водах ионов аммония связано, главным образом, с процессами биохимического разложения белковых веществ, мочевины, дезаминирования аминокислот. Естественными источниками аммиака служат прижизненные выделения гидробионтов. Кроме того, ионы аммония могут образовываться в результате анаэробных процессов восстановления нитратов и нитритов.

Источником антропогенного загрязнения водных объектов ионами аммония являются сточные воды многих отраслей промышленности, бытовые сточные воды, стоки с сельскохозяйственных угодий.

Сезонные колебания концентрации ионов аммония характеризуются обычно понижением весной и в начале лета, в период интенсивной фотосинтетической деятельности фитопланктона, и повышением в конце лета – начале осени при усилении процессов бактериального разложения органического вещества в периоды отмирания водных организмов, особенно в зонах их скопления: в придонном слое водоема, в слоях повышенной плотности фито- и бактериопланктона. В осенне-зимний период повышенное содержание ионов аммония связано с продолжающейся минерализацией органических веществ в условиях слабого потребления фитопланктоном и уменьшения скорости биохимического окисления из-за низких температур.

Ионы аммония в водной среде неустойчивы. В присутствии кислорода они легко подвергаются биохимическому и фотохимическому окислению до нитритов, затем до нитратов. По этой причине в малозагрязненных водных объектах обычно содержание аммонийного азота не превышает тысячных долей мг/дм^3, иногда повышаясь до сотых долей в осенне-зимний период. В некоторых водных объектах, содержащих значительное количество органического вещества, в конце длительного подледного периода при дефиците кислорода содержание аммонийного азота может возрастать до десятых долей мг/дм^3. Повышенное содержание ионов аммония указывает на ухудшение санитарного состояния водного объекта, причем, поскольку аммиак более токсичен, чем ионы аммония, опасность аммонийного азота для гидробионтов возрастает с повышением pH воды.

Увеличение концентрации аммонийного азота в весенне-летний период, как правило, является показателем свежего загрязнения.

Для водных объектов рыбохозяйственного значения предельно допустимая концентрация (ПДК) ионов аммония 0,4 мг/дм^3, аммиака – 0,04 мг/дм^3; для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения ПДК равна 1,5 мг/дм^3. Значения ПДК приведены в пересчете на аммонийный азот.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АММОНИЙНОГО АЗОТА В ВОДАХ. Методика измерений фотометрическим методом в виде индофенолового синего

Дата введения – 2018–10–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации аммонийного азота в пробах природных и очищенных сточных вод любой минерализации фотометрическим методом в виде индофенолового синего в диапазоне от 0,010 до 10,00 мг/дм^3 (массовой концентрации ионов аммония в пересчете на азот).

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

МИ 2881–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечания

1 Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, Г.3 и Г.4 (приложение Г).

2 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие национальных стандартов – в информационной системе общего пользования – на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году.

3 Если ссылочный нормативный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерения массовых концентраций аммонийного азота X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,010 до 0,100 включ.	0,001	0,002	0,034·X	0,005
Св. 0,100 до 1,000 включ.	0,012·X	0,004	0,024·X	0,029·X
Св. 1,000 до 10,00 включ.	0,013	0,007·X		

Предел обнаружения аммонийного азота 0,005 мг/дм^3.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;

– оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики измерений в конкретной лаборатории.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, КФК-3-01, СФ-46, СФ-56, ПЭ-5400, Эксперт-003, Unico 1200 и др.).

4.1.2 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 или ГОСТ OIML R 76-1-2011, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

4.1.3 Весы неавтоматического действия (лабораторные) высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 или ГОСТ OIML R 76-1-2011, действительная цена деления (шкалы) 0,001 г или 0,01 г.

4.1.4 pH-метр или иономер любого типа (pH-150, pH-155, Экотест-2000, Анион-410 и др.) с электродами для измерения pH.

4.1.5 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов аммония ГСО 7259-96 (далее – ГСО) или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 %.

4.1.6 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 $см^3$ – 13 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.7 Пипетки градуированные 2-го класса точности типа 1 и 3 исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ – 6 шт., 2 $см^3$ – 3 шт., 5 $см^3$ – 4 шт., 10 $см^3$ – 3 шт.

4.1.8 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ – 1 шт., 10 $см^3$ – 3 шт., 20 $см^3$ – 1 шт., 25 $см^3$ – 1 шт.

4.1.9 Дозатор пипеточный ДПОФц – 100-1000 по ТУ 9452-002-3318998-2002 – 2 шт. и дозатор пипеточный ДПОФц – 1000-5000 по ТУ 9452-002-3318998-2002 – 1 шт.

4.1.10 Бюретка 2-го класса точности исполнения 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью 25 $см^3$.

4.1.11 Цилиндры мерные исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 $см^3$ – 2 шт., 25 $см^3$ – 3 шт., 50 $см^3$ – 1 шт. 100 $см^3$ – 3 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.12 Мензурка по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 $см^3$.

4.1.13 Пробирка исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 с взаимозаменяемым конусом 14/23 с притертой или пластиковой пробкой вместимостью 5 $см^3$.

4.1.14 Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 с притертыми стеклянными или пластиковыми пробками вместимостью: 50 $см^3$ – 50 шт., 250 $см^3$ – 2 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.15 Воронка лабораторная типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

4.1.16 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью:

50 $см^3$ – 3 шт., 100 $см^3$ – 4 шт., 250 $см^3$ – 2 шт., 400 $см^3$ – 1 шт., 600 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 2 шт.

4.1.17 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 или СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 6 шт.

4.1.18 Шпатель пластмассовый.

4.1.19 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

4.1.20 Система получения воды для лабораторного анализа степени чистоты 1 или 2 по ГОСТ Р 52501-2005 с использованием ионообменных смол любого типа (фирмы Merck Millipore «Simplicity» или аналог).

4.1.21 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

4.1.22 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.23 Электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

4.1.24 Посуда стеклянная (в том числе из темного стекла) для отбора проб и хранения растворов вместимостью 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 $дм^3$.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Натрий пентацианонитрозилферрат (II) 2-водный (нитропруссид натрия) по ТУ 6-09-4224-76, ч.д.а.

4.2.3 Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) 5-водный по ГОСТ 27068-86, ч.д.а. или стандарт-титр натрий серноватистокислый 5-водный с молярной концентрацией $c(1/2Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$=0,1 моль/$дм^3$ по ТУ 2642-001-33813273-97.

4.2.4 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.5 Тетраборат натрия 10-водный (натрий тетраборнокислый) по ГОСТ 4199-76, ч.д.а.

4.2.6 Натрий лимоннокислый 5,5-водный (цитрат натрия) по ГОСТ 22280-76, ч.д.а.

4.2.7 Калий йодистый (йодид калия) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а.

4.2.8 Калий двухромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч., или калий двухромовокислый стандарт-титр с молярной концентрацией $c(1/6K_2Cr_2O_7)$=0,1 моль/$дм^3$ по ТУ 2642-001-33813273-97.

4.2.9 Кальций хлористый (хлорид кальция) обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч.

4.2.10 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

4.2.11 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

4.2.12 Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, х.ч.

4.2.13 Кислота салициловая по ТУ 113-03-13-7-80, ч.

4.2.14 Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, ч.д.а.

4.2.15 Хлороформ по ГОСТ 20015-88, х.ч.

4.2.16 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.17 Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-95.

4.2.18 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа с равноценными характеристиками.

4.2.19 Универсальная индикаторная бумага (pH 0-12) по ТУ 2642-054-23050963-2008.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

4.3 Дополнительное оборудование и реактивы для очистки кристаллического фенола перегонкой

4.3.1 Колба круглодонная с отводом типа КП исполнения 1 вместимостью 50 $см^3$ или колба круглодонная типа К исполнения 1 из стекла группы ТС вместимостью 50 $см^3$ с взаимозаменяемым конусом 29/32 с насадкой типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 29/32-14/23-14/23 по ГОСТ 25336-82, термометр лабораторный ТЛ-50 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23 длиной нижней части термометра 60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 200 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С, ТУ 25-2021.007-88.

4.3.2 Пробирки типа П исполнения 1 диаметром 12 мм, высотой 60 мм, из химически стойкого стекла группы ХС по ГОСТ 25336-82 – 10 шт.

4.3.3 Пробки резиновые – 10 шт.

4.3.4 Штатив для пробирок.

4.3.5 Чашка кристаллизационная цилиндрическая ЧКЦ исполнения 1 или 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 $см^3$.

4.3.6 Фенол по ТУ 2632-007-29483781-2008, ч.д.а.

4.3.7 Штатив лабораторный любого типа.

4.3.8 Колбонагреватель любого типа.

4.4 Дополнительное оборудование и реактивы для получения концентрированного раствора активного хлора

4.4.1 Воронка капельная ВК по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 $см^3$.

4.4.2 Колба круглодонная с отводом типа КРН из стекла группы ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 125 см^3.

4.4.3 Склянки для промывания газов типа СН исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 200 см^3.

4.4.4 Склянки для промывания газов типа СН исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 см^3 – 2 шт.,

4.4.5 Водоструйный насос по ГОСТ 25336-82.

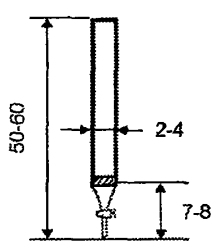
4.4.6 Дихлоризоциануратнатрия, имп. или таблетки «Жавель Солид» фирмы «JASOL», или таблетки «Хлоритэкс» фирмы «Маркопул кемиклс», или таблетки «Жавельон/НовелтиХлор» фирмы «Етс. Линосье».

4.4.7 Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

4.4.8 Колбонагреватель любого типа.

4.5 Дополнительное оборудование и реактивы для подготовки и регенерации колонки с катионитом

4.5.1 Колонка стеклянная длиной от 50 до 60 см, диаметром от 2 до 4 см с краном и пористой стеклянной пластиной (рисунок 1) или бюретка типа I с прямым краном вместимостью 50 см^3 исполнения 1 по ГОСТ 29251-91 с прокладкой из стеклоткани или стекловаты.



Размеры даны в сантиметрах

Рисунок 1 – Колонка

4.5.2 Штатив лабораторный любого типа.

4.5.3 Катионит сильнокислотный КУ-2-8-чС по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

4.5.4 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч.

5 Метод измерения

Выполнение измерения массовой концентрации аммонийного азота фотометрическим методом основано на образовании ярко-голубого красителя при взаимодействии аммиака и ионов аммония в щелочной среде с хлором и фенолом в присутствии нитропруссида натрия с последующим

фотометрическим измерением оптической плотности при максимуме в спектре поглощения, который наблюдается при 630 нм.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации аммонийного азота в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Вредные вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

6.5 Получение гипохлорита, а также концентрированного раствора активного хлора из препаратов на основе дихлоризоцианурата натрия необходимо проводить в вытяжном шкафу.

6.6 Работу с кристаллическим фенолом следует проводить в вытяжном шкафу с использованием средств индивидуальной защиты – очков, резиновых перчаток и фартука. При попадании фенола на кожу его следует немедленно снять ватным тампоном, смоченным водой, затем протереть тампоном со спиртом, после чего тщательно промыть водой с мылом.

6.7 Непригодный к использованию раствор фенола сливают в канализацию, разбавляя большим объемом воды.

6.8 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим или средним профессиональным образованием, имеющих стаж работы в лаборатории не менее 6 мес и освоивших методику.

8 Требования к условиям измерений

8.1 При выполнении измерений в лаборатории соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С..... 22 ± 5;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)..... от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);

- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более..... 80;
- напряжение в сети, В ..... 220 ± 22;
- частота переменного тока в сети питания, Гц..... ....50±1.

8.2 В помещении, где выполняют измерения массовой концентрации аммонийного азота, запрещается проводить работы, связанные с применением растворов аммиака и щелочных растворов солей аммония, не допускается также хранение этих реактивов и их растворов.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения аммонийного азота производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ 31861. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 31861. Пробы помещают в стеклянную или пластиковую посуду с плотно закрывающейся пробкой. Объем отбираемой пробы не менее 100 $см^3$.

Если анализ пробы не может быть произведен в день отбора, ее консервируют раствором серной кислоты (1:1) из расчета 0,1 $см^3$ на 100 $см^3$ воды и хранят в холодильнике не более 4 сут. Часть этого же раствора серной кислоты, используемой для консервации, должна возвращаться в лабораторию для выполнения холостого опыта. Для более длительного хранения (до 3 мес) возможно замораживание пробы, отобранной в пластиковую посуду.

Перед определением (консервацией) пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный двукратным кипячением в безаммиачной воде. Чистые фильтры хранят в плотно закрытом бюксе. Фильтрование проб следует проводить под давлением (продавливанием пробы через фильтр), поскольку при фильтровании под вакуумом возможны потери аммиака за счет улетучивания, особенно если pH пробы воды больше 7,5. При отсутствии мембранных фильтров или установок для фильтрования под давлением допустимо использовать бумажные фильтры «синяя лента», промытые 1 %-ным раствором соляной кислоты, а затем безаммиачной водой. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить.

9.2 Приготовление растворов

9.2.1 Раствор фенола

Растворяют 3,52 г фенола и 0,040 г нитропруссида натрия дигидрата (или 0,035 г безводного препарата) в 100 $см^3$ безаммиачной

воды. При использовании другой навески фенола рассчитывают пропорционально массы нитропруссида и объем безаммиачной воды соответственно.

Для приготовления раствора фенола можно использовать препарат бесцветный или с едва заметным розоватым оттенком. Если фенол заметно окрашен, его следует очищать перегонкой. Схема установки для перегонки фенола и описание процедуры очистки приведены в приложении А.

Хранят раствор фенола в темной склянке в холодильнике до появления зеленоватой или коричневатой окраски раствора (как правило, не более 1 мес).

9.2.2 Буферный раствор, pH 10,7

Взвешивают 178,6 г цитрата натрия, 26,20 г тетрабората натрия и 5,3 г гидроксида натрия, растворяют в 450 $см^3$ безаммиачной воды в стакане вместимостью 600 $см^3$ при нагревании. Охлаждают до комнатной температуры, измеряют значение pH, при необходимости корректируют pH буферного раствора по pH-метру, добавляя гидроксид натрия до значения pH (10,7±0,1). В зависимости от срока и условий хранения исходного реактива гидроксида натрия, рекомендуется сначала использовать его массу от 5,1 до 5,3 г, добавляя его при доведении pH буферного раствора до требуемого значения. Кипятят в течение 1 ч для удаления аммиака. Охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доводят объем до метки на колбе безаммиачной водой и перемешивают.

Срок хранения в плотно закрытой пластиковой посуде не ограничен. Один раз в месяц следует проверять pH раствора и, при необходимости, корректировать его, добавляя гидроксид натрия.

9.2.3 Раствор дихромата калия с молярной концентрацией $c(1/6K_2Cr_2O_7)$ 0,1000 моль/$дм^3$

При использовании стандарт-титра последний растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ согласно инструкции по применению, доводят объем дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают.

Для приготовления раствора из навески на весах специального класса точности взвешивают с точностью до четвертого знака после запятой 4,904 г дихромата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре (105±2) °С не менее 2 ч и охлажденного в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до метки на колбе и перемешивают.

Хранят раствор дихромата калия в склянке с притертой пробкой в темном месте не более 6 мес.

9.2.4 Раствор тиосульфата натрия с молярной концентрацией $c(1/2Na_2S_2O_3)$ 0,1 моль/дм^3

Растворяют 25 г тиосульфата натрия в 1000 см^3 дистиллированной воды, которую предварительно кипятят в течение 30 мин и охлаждают до комнатной температуры. При использовании стандарт-титра последний растворяют в прокипяченной аналогично дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 согласно инструкции по применению, доводят объем дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают.

Для консервации добавляют 3 см^3 хлороформа. Раствор используют не ранее, чем через 5 сут после приготовления. Срок хранения раствора при комнатной температуре в плотно закрытой посуде из темного стекла не ограничен. Точную молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия устанавливают в соответствии с 9.2.8 не реже 1 раза в месяц.

9.2.5 Раствор йодида калия, 10 %-ный

Растворяют 10 г йодида калия в 90 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят при комнатной температуре в темной склянке до появления желтоватой окраски, но не более 1 мес.

9.2.6 Раствор соляной кислоты, 2:1

Две части (по объему) концентрированной соляной кислоты смешивают с одной частью дистиллированной воды. Срок хранения раствора при комнатной температуре в плотно закрытой посуде не ограничен.

Вместо раствора соляной кислоты можно использовать раствор серной кислоты (1:4). Для его приготовления в термостойком стакане при перемешивании медленно приливают 100 см^3 концентрированной серной кислоты к 400 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора при комнатной температуре в плотно закрытой посуде не ограничен.

9.2.7 Раствор крахмала, 0,5 %-ный

Перемешивают 0,25 г растворимого крахмала с 50 см^3 дистиллированной воды, нагревают до кипения и кипятят в течение 5 мин. После того как раствор охладится, добавляют в качестве консерванта около 5 мг салициловой кислоты (на кончике скальпеля).

Допускается и иная процедура приготовления раствора крахмала. Взбалтывают 0,5 г крахмала с 20 см^3 дистиллированной воды. Суспензию постепенно приливают к 80 см^3 кипящей дистиллированной воды и кипятят еще около 2 мин. После охлаждения раствора его консервируют аналогичным способом, описанным выше.

Раствор крахмала хранят при комнатной температуре, используют до помутнения.

9.2.8 Установление точной молярной концентрации раствора тиосульфата натрия

Для установления точной молярной концентрации раствора тиосульфата натрия в коническую колбу вместимостью 250 см^3 приливают мерным цилиндром 70 см^3 дистиллированной воды, с помощью пипетки с одной отметкой вносят 10,0 см^3 раствора дихромата калия, приливают мерными цилиндрами или градуированными пипетками 10 см^3 раствора йодида калия и 10 см^3 раствора соляной кислоты (2:1). Закрывают колбу пробкой, раствор перемешивают и выдерживают в течение 5 мин в темном месте. Затем проводят титрование из бюретки вместимостью 25 см^3 раствором тиосульфата натрия до слабо-желтой окраски, добавляют градуированной пипеткой 1 см^3 раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски. Одновременно выполняют титрование холостой пробы, для чего в коническую колбу помещают мерным цилиндром 80 см^3 дистиллированной воды, приливают мерными цилиндрами или градуированными пипетками 10 см^3 раствора йодида калия и 10 см^3 раствора соляной кислоты (2:1).

Титрование с раствором дихромата калия повторяют и при отсутствии расхождения в объемах раствора тиосульфата натрия более 0,1 см^3 за результат принимают среднее арифметическое значение. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,1 см^3.

Рассчитывают молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия $c(1/2Na_2S_2O_3)$, моль/дм^3, по формуле

$$c(1/2Na_2S_2O_3) = c(1/6K_2Cr_2O_7) \cdot \frac{V}{\overline{V}_{т1} - V_{01}}, \quad (1)$$

где $c(1/6K_2Cr_2O_7)$ – молярная концентрация раствора дихромата калия, моль/дм^3;

V – объем раствора дихромата калия, отобранный для титрования, см^3;

$\overline{V}_{т1}$ – среднее арифметическое значение объема раствора тиосульфата, израсходованного на титрование раствора дихромата калия, см^3;

V_{01} – объем раствора тиосульфата, израсходованный на титрование холостой пробы, см^3.

Рассчитанное значение молярной концентрации раствора тиосульфата натрия округляют до четырех значащих цифр.

9.2.9 Раствор уксусной кислоты, 2 моль/дм^3

Смешивают 60 см^3 уксусной кислоты с 440 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора при комнатной температуре в плотно закрытой посуде не ограничен.

9.2.10 Концентрированный раствор активного хлора

Получение концентрированного раствора активного хлора приведено в приложении Б. Установление массовой концентрации активного хлора в концентрированном растворе проводят 1 раз в 3 сут по 9.2.11.

9.2.11 Установление массовой концентрации активного хлора в концентрированном растворе

Для установления массовой концентрации активного хлора в коническую колбу вместимостью 250 см^3 добавляют мерным цилиндром 80 см^3 дистиллированной воды, приливают 2,0 см^3 градуированной пипеткой вместимостью 2 см^3 концентрированного раствора активного хлора, мерными цилиндрами или градуированными пипетками 5 см^3 раствора йодида калия и 10 см^3 раствора уксусной кислоты.

Выделившийся йод титруют из бюретки вместимостью 25 см^3 раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски, затем добавляют градуированной пипеткой 1 см^3 раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора. Одновременно выполняют титрование холостой пробы, для чего в коническую колбу помещают мерным цилиндром 80 см^3 дистиллированной воды, приливают мерными цилиндрами или градуированными пипетками 5 см^3 раствора йодида калия и 10 см^3 раствора уксусной кислоты.

Если на титрование полученного раствора требуется объем тиосульфата, превышающий объем бюретки, проводят повторное определение, отбирая для титрования 1,0 см^3 концентрированного раствора активного хлора.

Титрование концентрированного раствора активного хлора повторяют и, при отсутствии расхождения в объемах раствора тиосульфата натрия более 0,1 см^3, за результат принимают среднее арифметическое значение. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, расхождение между которыми не превышает

0,1 см^3. Массовую концентрацию активного хлора в растворе $C_{ах}$, мг/см^3, вычисляют по формуле

$$C_{ах} = \frac{35{,}45 \cdot c(1/2Na_2S_2O_3) \cdot (\bar{V}_{т2} - V_{02})}{V_{ах}}, \quad (2)$$

где 35,45 – молярная масса атома хлора, г/моль;

$c(1/2Na_2S_2O_3)$ – молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3;

$\bar{V}_{т2}$ – среднее арифметическое значение объема раствора тиосульфата, израсходованного на титрование концентрированного раствора активного хлора, см^3;

V_{02} – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование холостой пробы, см^3;

$V_{ах}$ – объем аликвоты концентрированного раствора активного хлора, отобранный для титрования, см^3.

Рассчитанное значение массовой концентрации раствора активного хлора округляют до четырех значащих цифр.

9.2.12 Рабочий раствор активного хлора, 2,0 мг/см^3

Объем концентрированного раствора активного хлора, $V_{рах}$, необходимый для приготовления 50 см^3 рабочего раствора активного хлора с массовой концентрацией 2,0 мг/см^3, рассчитывают по формуле

$$V_{рах} = \frac{2{,}0 \cdot 50}{C_{ах}}. \quad (3)$$

Для приготовления раствора в склянку темного стекла приливают цилиндром вместимостью 50 см^3 раствор гидроксида натрия, 0,40 моль/дм^3, объем которого равен (50-$V_{рах}$) см^3, добавляют градуированной пипеткой с точностью до 0,1 см^3 рассчитанный объем концентрированного раствора активного хлора $V_{рах}$ и тщательно перемешивают.

Раствор хранению не подлежит, его используют в течение рабочего дня.

9.2.13 Раствор соляной кислоты, 1 %-ный

Растворяют 3 см^3 концентрированной соляной кислоты в 100 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора не ограничен.

9.2.14 Раствор серной кислоты, 1:1

В термостойком стакане к 50 $см^3$ дистиллированной воды осторожно приливают 50 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Срок хранения раствора не ограничен.

9.2.15 Раствор гидроксида натрия, 0,40 моль/$дм^3$

Растворяют 8,0 г гидроксида натрия в 500 $см^3$ безаммиачной воды. Раствор хранят не более 3 мес в плотно закрытой пластиковой посуде.

9.2.16 Раствор гидроксида натрия, 6 моль/$дм^3$

Растворяют 48 г гидроксида натрия в 200 $см^3$ безаммиачной воды. Срок хранения в плотно закрытой пластиковой посуде не ограничен.

9.2.17 Подготовка колонки с катионитом в H^+-форме

Подготовку и регенерацию колонки с катионитом производят в соответствии с приложением В.

9.2.18 Получение безаммиачной воды

Дистиллированную воду пропускают через колонку, заполненную сильнокислотным катионитом в H^+-форме, со скоростью 1-2 капли в секунду. Отбрасывают первую порцию воды, прошедшей через колонку, объемом 150 $см^3$. Хранят безаммиачную воду в плотно закрытой посуде не более 3 сут.

При наличии систем получения воды для лабораторного анализа (см. 4.1.20) с использованием фильтров (картриджей) с ионообменными смолами подготовку воды проводят в соответствии с инструкцией по их эксплуатации.

9.3 Подготовка посуды

Посуду, используемую при выполнении измерений, промывают раствором соляной кислоты (см. 9.2.13), водопроводной водой и не менее трех раз безаммиачной водой. Перед использованием посуда для измерений должна тщательно ополаскиваться безаммиачной водой и прогреваться не менее 2 ч в сушильном шкафу при 110 °С. Прогревание является более эффективным способом удаления следов аммиака с поверхности посуды.

Для очень загрязненной посуды возможно использование концентрированной серной кислоты, либо хромовой смеси с последующим

многократным промыванием водопроводной, дистиллированной и безаммиачной водой. Если и после этой процедуры посуда остается недостаточно чистой, ее обрабатывают раствором следующего состава: к 500 $см^3$ безаммиачной воды поочередно при перемешивании добавляют 30 $см^3$ буферного раствора, 14 $см^3$ раствора фенола и 10 $см^3$ рабочего раствора активного хлора (см. 9.2.12). Этим раствором наполняют посуду, выдерживают 2 ч, выливают раствор и ополаскивают безаммиачной водой. Для холостого опыта целесообразно использовать индивидуальные колбы, которые не применяют при анализе вод и градуировочных растворов.

9.4 Приготовление градуировочных растворов

9.4.1 Приготовление градуировочных растворов из ГСО

Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией ионов аммония 1,00 мг/$см^3$ (0,7765 мг/$см^3$ аммонийного азота).

Вскрывают ампулу, и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. Отбирают 2,60 $см^3$ образца с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 $см^3$ и переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Доводят объем в колбе до метки безаммиачной водой и перемешивают. Массовая концентрация аммонийного азота в градуировочном растворе № 1 составляет 20,2 мг/$дм^3$ (если массовая концентрация ионов аммония в ГСО не равна точно 1,00 мг/$см^3$, рассчитывают массовую концентрацию аммонийного азота в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца).

Градуировочный раствор № 1 хранят не более 5 сут при комнатной температуре и до 10 сут в холодильнике.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем раствора до метки безаммиачной водой. Массовая концентрация аммонийного азота в градуировочном растворе № 2 составляет 2,02 мг/$дм^3$.

Градуировочный раствор № 2 хранят не более 1 сут.

9.4.2 Приготовление градуировочных растворов из аттестованных растворов

При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочных растворов использовать аттестованные растворы хлорида аммония, методика приготовления которых приведена в приложении Г.

9.5 Установление градуировочных зависимостей

Для приготовления градуировочных образцов в диапазоне массовых концентраций аммонийного азота от 0,010 до 0,100 мг/дм^3 в мерные колбы вместимостью 100 см^3 градуированными пипетками типа 1 вместимостью 1, 2, и 5 см^3 приливают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0 см^3 градуировочного раствора № 2, затем доводят объемы растворов до меток на колбах безаммиачной водой и перемешивают. Массовая концентрация аммонийного азота в полученных градуировочных образцах, приготовленных из ГСО, составит соответственно 0; 0,010; 0,020; 0,040; 0,081; 0,101 мг/дм^3. Отбирают цилиндром вместимостью 25 см^3 по 25 см^3 каждого из полученных образцов, помещают их в конические колбы вместимостью 50 см^3 с притертой стеклянной или пластиковой пробкой и выполняют измерения по 10.1. Оптическую плотность градуировочных образцов измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно дистиллированной воды.

Примечание – В случае использования аттестованных растворов для приготовления градуировочных образцов массовая концентрация аммонийного азота в них составит соответственно 0; 0,010; 0,020; 0,040; 0,080; 0,100 мг/дм^3.

Для приготовления градуировочных образцов в диапазоне массовых концентраций аммонийного азота от 0,100 до 1,00 мг/дм^3 в мерные колбы вместимостью 100 см^3 градуированными пипетками типа 1 вместимостью 1, 2, и 5 см^3 приливают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0 см^3 градуировочного раствора № 1, доводят объемы растворов до меток на колбах безаммиачной водой и перемешивают. Массовая концентрация аммонийного азота в полученных градуировочных образцах, приготовленных из ГСО, составит соответственно 0; 0,101; 0,202; 0,404; 0,808; 1,01 мг/дм^3. Отбирают цилиндром вместимостью 25 см^3 по 25 см^3 каждого из полученных образцов, помещают их в конические колбы вместимостью 50 см^3 с притертой стеклянной или пластиковой пробкой и выполняют измерения по 10.1. Оптическую плотность градуировочных образцов измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды.

Примечание – В случае использования аттестованных растворов для приготовления градуировочных образцов массовая концентрация аммонийного азота в них составит соответственно 0; 0,100; 0,200; 0,400; 0,800; 1,000 мг/дм^3.

При установлении градуировочных зависимостей выполняют по два параллельных определения для каждого градуировочного образца. Среднее арифметическое значение оптической плотности холостого опыта вычитают из усредненной оптической плотности градуировочных образцов. Градуировочные зависимости оптической плотности образцов от массовой концентрации аммонийного азота для каждого из диапазонов измерений рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочные зависимости устанавливают при использовании нового буферного раствора, а также при замене измерительного прибора, но не реже 1 раза в год.

9.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении нового раствора фенола. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 9.5 (не менее 3 для каждой градуировочной зависимости).

Допускается проводить контроль стабильности градуировочной характеристики для одного диапазона измерений, если второй диапазон не будет использован для расчета результатов измерений в данной серии проб.

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующего условия для всех используемых для контроля градуировочных образцов

$$|X_Г - C_Г| \le \sigma_R, \quad (4)$$

где $X_Г$ – результат контрольного измерения массовой концентрации аммонийного азота в образце, мг/дм^3;

$C_Г$ – приписанное образцу значение массовой концентрации аммонийного азота, мг/дм^3;

σ_R – показатель воспроизводимости для концентрации $C_Г$, мг/дм^3, (см. таблицу 1).

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (4), устанавливают новую градуировочную зависимость.

При выполнении условия (4) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации аммонийного азота в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Мерным цилиндром вместимостью 25 $см^3$ отбирают две аликвоты по 25 $см^3$ профильтрованной анализируемой воды и помещают их в две конические колбы вместимостью 50 $см^3$ с притертыми стеклянными или пластиковыми пробками. В вытяжном шкафу к каждой аликвоте воды градуированными пипетками вместимостью 2 и 1 $см^3$ или дозаторами последовательно прибавляют 1,5 $см^3$ буферного раствора, 0,7 $см^3$ раствора фенола, 0,5 $см^3$ рабочего раствора активного хлора. Прибавление растворов следует проводить быстро, закрывая колбу пробкой после добавления каждого раствора. После прибавления растворов фенола и активного хлора пробу следует перемешивать 4-5 раз круговыми движениями. Предпочтительно добавлять реактивы пипеточными дозаторами, особенно раствор активного хлора. Закрытую пробкой колбу оставляют в темном месте для развития окраски на время не менее 12 ч.

В зависимости от интенсивности полученной окраски оптическую плотность каждого из полученных растворов измеряют в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 или 1 см на фотометре или спектрофотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 630 нм (на фотометре, снабженном светодиодами с фиксированной длиной волны – 626 нм) относительно дистиллированной воды.

Оптическая плотность серии растворов (с холостым опытом) стабильна не более 10 сут.

Примечание – При проведении полевых работ допускается хранение серии проб (с холостым опытом и градуировочными образцами для контроля стабильности по 9.6) после добавления реактивов в темном месте при температуре не выше 25 °С не более 10 сут.

10.2 Одновременно с серией проб воды выполняют анализ двух холостых проб, в качестве которых берут две аликвоты по 25 $см^3$ свежей безаммиачной воды. Оптическая плотность холостой пробы в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см при длине волны 630 нм не должна превышать 0,1 (при использовании реактивов и безаммиачной воды хорошего качества значение оптической плотности холостого опыта обычно находится в пределах от 0,03 до 0,05). Большее значение оптической плотности указывает на загрязнение безаммиачной воды или реактивов ионами аммония.

Для установления причин получения повышенного значения оптической плотности холостого опыта выполняют холостой опыт с использованием 5 $см^3$ безаммиачной воды без изменения объема добавляемых реактивов с последующим добавлением непосредственно перед измерением оптической плотности (после развития окраски в течение 12 ч) в колбу еще 20 $см^3$ безаммиачной воды. Если полученные значения оптических плотностей холостых опытов с 5 и 25 $см^3$ безаммиачной воды значительно различаются, то загрязнена

безаммиачная вода. Если же оптические плотности имеют близкие значения, то загрязнены реактивы. В таком случае выясняют источник загрязнения, кипятят буферный раствор (см. 9.2.2) или заменяют реактивы. Допускается в качестве безаммиачной применять природную воду или бутилированную, холостой опыт с 25 см^3 которой по значению оптической плотности с толщиной поглощающего слоя 5 см при длине волны 630 нм не превышает 0,1.

10.3 Если проба была законсервирована раствором серной кислоты, перед анализом ее следует нейтрализовать по универсальной индикаторной бумаге, добавляя строго по каплям раствор гидроксида натрия, 6 моль/дм^3. Холостой опыт для таких проб выполняют, используя безаммиачную воду, законсервированную тем же раствором кислоты и нейтрализованную тем же раствором гидроксида натрия.

10.4 Если измеренное значение оптической плотности пробы превышает таковое для последней точки градуировочной зависимости для кюветы с толщиной поглощающего слоя 5 см, то проводят измерение оптической плотности в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Если интенсивная голубая окраска появляется в течение 1 ч, то сразу же проводят повторный анализ после соответствующего разбавления исходной пробы воды. Для этого пипеткой с одной отметкой отбирают аликвоту исходной пробы воды от 5 до 25 см^3 ($V_{ал}$), помещают ее в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем до метки на колбе безаммиачной водой и перемешивают. Отбираемую для разбавления аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация аммонийного азота в пробе после разбавления находилась в пределах от 0,100 до 1,000 мг/дм^3.

10.5 Если анализируемая вода заметно окрашена или слегка опалесцирует, то дополнительно проводят измерение собственной оптической плотности пробы (для компенсации цветности и мутности). Для этого к отдельной аликвоте пробы воды 25 см^3 добавляют 1,5 см^3 буферного раствора и 0,5 см^3 раствора активного хлора (без добавления раствора фенола), хорошо перемешивают и измеряют оптическую плотность полученного раствора для компенсации мутности вместе с серией анализируемых проб воды.

10.6 В щелочной среде мешающее влияние могут оказывать катионы металлов за счет выпадения их гидроксидов и помутнения растворов после добавления реагентов. Мешающее влияние не проявляется при концентрациях ионов кальция в пробах воды до 2000 мг/дм^3, магния – до 500 мг/дм^3 (значения жесткости воды – до 50 °Ж).

При концентрациях ионов кальция и магния, превышающих приведенные значения, для проб воды с высокими содержаниями соединений аммония допускается выполнение измерения массовой концентрации аммонийного азота после соответствующего разбавления аликвоты пробы воды по 10.4.

Примечание – При необходимости оперативного получения результатов анализа проб воды (в тот же день), допускается проводить измерение оптической плотности раньше, чем через 12 ч. Для этого колбы после добавления всех реактивов помещают в термостат при температуре не менее 25 °С и не ранее, чем через 3 ч проводят измерения (чем выше температура, тем быстрее развивается окраска). В этом случае одновременно с пробами следует в тех же условиях проводить установление градуировочных зависимостей.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Рассчитывают оптическую плотность A_x, соответствующую массовой концентрации аммонийного азота в анализируемой пробе воды

$$A_x = A - \overline{A}_1 - A_2, \qquad (5)$$

где A – значение оптической плотности анализируемой пробы воды;

$\overline{A}_1$ – среднее арифметическое значение оптической плотности холостого опыта;

A_2 – собственная оптическая плотность пробы воды.

11.2 Массовую концентрацию аммонийного азота в анализируемой пробе воды X, мг/дм^3, вычисляют по градуировочной зависимости согласно полученному значению A_x.

Если измерение проводилось после разбавления, массовую концентрацию аммонийного азота в исходной пробе воды X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = X_{гр} \cdot \frac{100}{V_{ал}}, \qquad (6)$$

где $X_{гр}$ – массовая концентрация аммонийного азота в разбавленной пробе, вычисленная по градуировочной зависимости, мг/дм^3;

100 – вместимость мерной колбы, см^3;

$V_{ал}$ – аликвота анализируемой пробы воды, отобранная для разбавления по 10.4, см^3.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерения в документах, предус
использование, представляют в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P = 0{,}95),$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух рез
между которыми не превышает предела повторяемости
при превышении предела повторяемости поступают согла

$\pm\Delta$ – границы абсолютной погрешности результат
данной массовой концентрации аммонийного азота
мг/дм^3.

Абсолютные погрешности результатов измере
числом, содержащим не более двух значащих ци
разряды числовых значений результатов измерений г
же, как и наименьшие разряды числовых значений аб
ностей результатов измерений.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_л \ (P = 0{,}95) \text{ при условии } \Delta_л <$$

где $\pm\Delta_л$ – границы абсолютной погрешности резуль
установленные при реализации методики в
обеспечиваемые контролем стабильности результ
мг/дм^3.

Примечание – При необходимости представления резул
виде массовой концентрации ионов аммония значения массов
монийного азота и абсолютной погрешности результатов изме
коэффициент пересчета 1,288.

12.3 Массовую концентрацию аммиака (в пе
рассчитывают, исходя из массовой концентрации амм
мольной доли азота аммиака (см. таблицу 2) в
температуры и значения pH воды. Для промежуточн
температуры мольную долю азота аммиака находят м
интерполяции. Приведенные в таблице 2 значения
расчета концентрации азота аммиака в диапазоне ми
до 1,0 г/дм^3. Если минерализация анализируем
превышает 1,0 г/дм^3, полученное значение массов
аммиачного азота следует умножить на коэффициент (

12.4 Массовую концентрацию аммиачного азота X_{NH_3}, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X_{NH_3} = \overline{X} \cdot Д, \quad (9)$$

где Д – мольная доля азота аммиака (см. таблицу 2).

Таблица 2 – Мольная доля азота аммиака в воде в зависимости от pH и температуры при минерализации 0,5 г/дм^3

pH	Мольная доля азота аммиака Д при температуре						
	0 °С	5 °С	10 °С	15 °С	20 °С	25 °С	30 °С
6,0	0	0	0	0	0	0	0,001
6,5	0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002
7,0	0,001	0,002	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006
7,5	0,004	0,006	0,008	0,010	0,013	0,016	0,020
8,0	0,013	0,018	0,023	0,030	0,039	0,049	0,060
8,2	0,020	0,028	0,036	0,047	0,060	0,075	0,093
8,4	0,032	0,043	0,056	0,073	0,092	0,114	0,139
8,6	0,050	0,066	0,087	0,111	0,138	0,170	0,204
8,8	0,077	0,102	0,131	0,165	0,203	0,245	0,289
9,0	0,116	0,152	0,193	0,238	0,287	0,339	0,392
9,2	0,172	0,221	0,274	0,331	0,390	0,448	0,505
9,4	0,248	0,310	0,375	0,440	0,503	0,563	0,618
9,6	0,344	0,416	0,487	0,544	0,616	0,671	0,719
9,8	0,454	0,531	0,602	0,664	0,718	0,764	0,803
10,0	0,568	0,641	0,705	0,758	0,801	0,837	0,866
10,5	0,806	0,850	0,883	0,908	0,927	0,942	0,953
11,0	0,929	0,947	0,960	0,969	0,976	0,981	0,985

12.5 Результат расчета массовой концентрации аммиачного азота в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X_{NH_3} \pm \Delta_{NH_3}, \text{ мг/дм}^3 \ (P = 0{,}95), \quad (10)$$

где X_{NH_3} – рассчитанное по формуле (9) значение массовой концентрации аммиачного азота, мг/дм^3;

$\pm\Delta_{NH_3}$ – границы абсолютной погрешности расчета массовой концентрации азота аммиака, мг/дм^3.

Примечание – При необходимости представления результатов измерений в виде массовой концентрации аммиака значения массовой концентрации аммиачного азота и абсолютной погрешности результатов измерений умножают на коэффициент пересчета 1,216.

12.6 Погрешность расчета массовой концентрации азота аммиака Δ_{NH_3}, мг/дм^3, находят по формуле

$$\Delta_{NH_3} = X_{NH_3} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta}{X}\right)^2 + \delta_{pH}^2}, \quad (11)$$

где δ_{pH} – погрешность расчета массовой концентрации аммиачного азота, обусловленная погрешностью измерения pH.

δ_{pH} принимает значения:

а) 0,21 при значениях pH от 6,0 до 8,2 включ.;
б) (1,1 – 0,11·pH) при значениях pH св. 8,2 до 10,0 включ.;
в) 0,03 при значениях pH свыше 10,0.

12.7 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с

методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют измерение в соответствии с 10.1 и 10.2.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (12)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений массовой концентрации аммонийного азота в пробе, мг/дм^3.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r \quad (13)$$

где σ_r – показатель повторяемости для массовой концентрации, равной $(X_1 + X_2)/2$, мг/дм^3, (см.таблицу 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п \quad (14)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (14) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. В случае превышения предела повторяемости поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.3.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_{к1}$ с нормативом контроля $К_1$.

13.3.2 Результат контрольной процедуры $К_{к1}$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_{к1} = X' - X - C_д, \quad (15)$$

где X' – результат контрольного измерения массовой концентрации аммонийного азота в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

X – результат контрольного измерения массовой концентрации аммонийного азота в рабочей пробе, мг/дм^3;

$C_д$ – концентрация добавки, мг/дм^3.

Норматив контроля погрешности $К_1$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_1 = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \quad (16)$$

где $\Delta_{лх'}$, ($\Delta_{лх}$) – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации аммонийного азота в пробе с добавкой (рабочей пробе).

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх'}=0{,}84\cdot\Delta_{x'}$ и $\Delta_{лх}=0{,}84\cdot\Delta_{x}$, где $\Delta_{x'}$, Δ_{x} – приписанные методике значения абсолютной погрешности, соответствующие концентрациям определяемого аммонийного азота в пробе с добавкой и рабочей пробе, соответственно.

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{к_1}| \le K_1, \quad (17)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (17) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (17) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости *R*. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее арифметическое значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R. \quad (18)$$

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5) или МИ 2881.

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(обязательное)

Очистка кристаллического фенола перегонкой

А.1 Дополнительное оборудование и реактивы для очистки кристаллического фенола перегонкой

А.1.1 Колба круглодонная с отводом типа КП исполнения 1 вместимостью 50 $см^3$ или колба круглодонная типа К исполнения 1 из стекла группы ТС вместимостью 50 $см^3$ с взаимозаменяемым конусом 29/32 с насадкой типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 29/32-14/23-14/23 по ГОСТ 25336-82, термометр лабораторный ТЛ-50 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23 длиной нижней части термометра 60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 200 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С, ТУ 25-2021.007-88.

А.1.2 Пробирки типа П исполнения 1 диаметром 12 мм, высотой 60 мм, из химически стойкого стекла группы ХС по ГОСТ 25336-82 – 10 шт.

А.1.3 Пробки резиновые – 10 шт.

А.1.4 Штатив для пробирок.

А.1.5 Чашка кристаллизационная цилиндрическая ЧКЦ исполнения 1 или 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 $см^3$.

А.1.6 Фенол по ТУ 2632-007-29483781-2008, ч.д.а.

А.1.7 Штатив лабораторный любого типа.

А.1.8 Колбонагреватель любого типа.

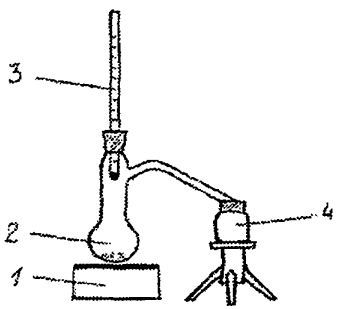
А.2 Перегонка кристаллического фенола

А.2.1 Работу с кристаллическим фенолом следует проводить в вытяжном шкафу с использованием средств индивидуальной защиты – очков, резиновых перчаток и фартука. При попадании фенола на кожу его следует немедленно снять ватным тампоном, смоченным водой, затем протереть тампоном со спиртом, после чего тщательно промыть водой с мылом.

А.2.2 Собирают установку, изображенную на рисунке А.1. Для уменьшения теплообмена колбу поз. 2 рекомендуется обернуть стеклотканью, алюминиевой фольгой или асбестовым полотном. Наличие термометра поз. 3 желательно, но не обязательно. При его отсутствии колбу закрывают хорошо притертой пробкой. При использовании колбы круглодонной с отводом типа КП рекомендуется отвод укоротить в два раза для предотвращения преждевременной кристаллизации перегоняемого фенола.

В колбу помещают определенное количество фенола (в зависимости от потребностей лаборатории), но так, чтобы заполнить не более половины колбы. Для удобства переноса фенола в колбу склянку с фенолом следует подогреть в теплой воде (около 50 °С). При этом фенол начинает плавиться и нужное количество жидкого препарата переливают в колбу с помощью воронки. Колбу закрепляют и нагревают. При температуре около 182 °С начинает перегоняться бесцветный фенол, который собирают в чистые сухие стаканчики для взвешивания поз. 4 , взвешенные вместе с крышкой с точностью до 0,01 г, не допуская попадания жидкого фенола на поверхности шли-

фов. В каждый бюкс собирают примерно такое количество фенола, которое требуется для однократного приготовления раствора (обычно 1-2 $см^3$ или 20-30 капель). Перегонку фенола ведут до окончания испарения из колбы неокрашенного продукта.



1 – электроплитка (или колбонагреватель); 2 –колба круглодонная с отводом; 3 – термометр (или пробка); 4 – стаканчик для взвешивания (или пробирка)

Рисунок А.1 – Схема установки для очистки фенола перегонкой

Закрытый стаканчик для взвешивания (бюкс) с фенолом взвешивают и по разности рассчитывают массу фенола в нем.

Поскольку бюксы не закрываются достаточно герметично, хранить в них фенол можно непродолжительное время, постепенно фенол вновь окисляется, приобретая розовый оттенок. Не допускается использовать реактив розового цвета. Срок хранения перегнанного фенола в холодильнике составляет не более 6 мес.

Для более длительного хранения удобно перегонять фенол в пробирки. Пробирки нумеруют и плотно закрывают резиновыми пробками, обернутыми двойным слоем тонкой тефлоновой или полиэтиленовой пленки. Пробирки с пробками также предварительно взвешивают с точностью до 0,01 г. Закрытые пробирки с фенолом взвешивают и по разности рассчитывают массу фенола в них.

После отгонки фенола в пробирки их закрывают, помещают в двойной полиэтиленовый пакет и хранят в холодильнике до 1 года.

Колбу после перегонки фенола промывают небольшим количеством раствора гидроксида натрия, 6 моль/$дм^3$, (см. 9.2.16) и затем водой. Для удаления темного налета на стенках колбы рекомендуется применять хромовую смесь. Если после применения хромовой смеси налет остается, на него можно не обращать внимание, поскольку он не помешает последующим перегонкам.

Приложение Б
(обязательное)

Получение концентрированного раствора активного хлора

Б.1 Дополнительное оборудование и реактивы для получения концентрированного раствора активного хлора

Б.1.1 Воронка капельная ВК по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 $см^3$.

Б.1.2 Колба круглодонная с отводом типа КРН из стекла группы ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 125 $см^3$.

Б.1.3 Склянки для промывания газов типа СН исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 200 $см^3$.

Б.1.4 Склянки для промывания газов типа СН исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 $см^3$ – 2 шт.,

Б.1.5 Водоструйный насос по ГОСТ 25336-82.

Б.1.6 Дихлоризоцианурат натрия, имп. или таблетки «Жавель Солид» фирмы «JASOL», или таблетки «Хлоритэкс» фирмы «Маркопул кемиклс», или таблетки «Жавельон/НовелтиХлор» фирмы «Етс. Линосье».

Б.1.7 Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

Б.1.8 Колбонагреватель любого типа.

Б.2 Раствор гидроксида натрия, 4 %-ный

Растворяют 4 г гидроксида натрия в 96 $см^3$ безаммиачной воды. Раствор хранят не более 6 мес в плотно закрытой пластиковой посуде.

Б.3 Раствор гидроксида натрия, 8 %-ный

Растворяют 8 г гидроксида натрия в 92 $см^3$ безаммиачной воды. Раствор хранят не более 6 мес в плотно закрытой пластиковой посуде.

Б.4 Получение концентрированного раствора активного хлора из препаратов на основе дихлоризоцианурата натрия

Б.4.1 К препаратам, содержащим дихлоризоцианурат натрия, относятся собственно реактив дихлоризоцианурат натрия, а также препараты-антисептики. К препаратам-антисептикам, содержащим дихлоризоцианурат натрия, относятся «Жавель Солид» фирмы «Жазол», «Жавельон/НовелтиХлор» фирмы «Етс.Линосье», «Хлоритэкс» фирмы «Маркопул кемиклс» или аналогичные препараты других фирм, выпускаемые в виде растворимых в воде таблеток.

Дихлоризоцианурат в воде гидролизуется с образованием концентрированного раствора активного хлора.

Б.4.2 Для приготовления концентрированного раствора активного хлора из дихлоризоцианурата натрия в стакане вместимостью 100 $см^3$ взвешивают 4,0 г реактива и растворяют его в 50 $см^3$ безаммиачной воды. Массовая кон-

центрация активного хлора в полученном растворе составляет около 40 мг/см^3.

Б.4.3 Для приготовления концентрированного раствора активного хлора из таблеток массой от 3 до 4 г («Жавель Солид», «Жавельон/НовелтиХлор» или их аналоги) в стакане вместимостью 100 см^3 растворяют таблетку препарата в 50 см^3 безаммиачной воды. Если после растворения образовался осадок, раствор осторожно декантируют. Содержание активного хлора в полученном растворе составляет около 30 мг/см^3.

Для приготовления концентрированного раствора активного хлора из таблеток большей массы (например, «Хлоритэкс»), следует пропорционально увеличить объем безаммиачной воды, либо использовать для растворения часть таблетки массой от 4 до 5 г.

Б.4.4 Приготовление концентрированных растворов активного хлора из препаратов дихлоризоцианурата натрия проводят в вытяжном шкафу. Точную концентрацию активного хлора устанавливают йодометрическим титрованием согласно 9.2.11 перед использованием.

Хранят концентрированные растворы активного хлора в холодильнике в темных склянках, помещенных в полиэтиленовый пакет, до уменьшения концентрации активного хлора до 20 мг/см^3.

Б.5 Получение концентрированного раствора активного хлора в виде гипохлорита натрия

Б.5.1 Для получения раствора гипохлорита натрия собирают установку, изображенную на рисунке Б.1.

Б.5.2 Получение гипохлорита необходимо проводить в вытяжном шкафу. В закрепленную в штативе круглодонную колбу с отводом поз. 2 помещают 10 г перманганата калия и закрывают ее резиновой пробкой поз. 3, в которую вставлена капельная воронка поз. 4 с 50 см^3 концентрированной соляной кислоты. Круглодонная колба с отводом поз. 2 с помощью соединительных резиновых (не силиконовых) трубок поз. 5 соединяется со склянками для промывания газов поз. 8, 7, 6.

Б.5.3 В склянку для промывания газов исполнения 2 поз. 8 наливают 30 см^3 безаммиачной воды для улавливания паров перманганата калия; в склянку для промывания газов исполнения 1 поз. 7, в которой далее будет поглощаться выделившийся хлор с образованием гипохлорита, помещают 100 см^3 раствора гидроксида натрия 8 %-ного (см. Б.3); для улавливания хлора, не поглощенного в склянке поз. 7, в склянку исполнения 2 поз. 6 добавляют 50 см^3 раствора гидроксида натрия 4 %-ного (см. Б.2). Соединения должны быть выполнены так, чтобы длина резиновых трубок была минимальна. Склянку поз. 6 рекомендуется присоединить к водоструйному насосу.

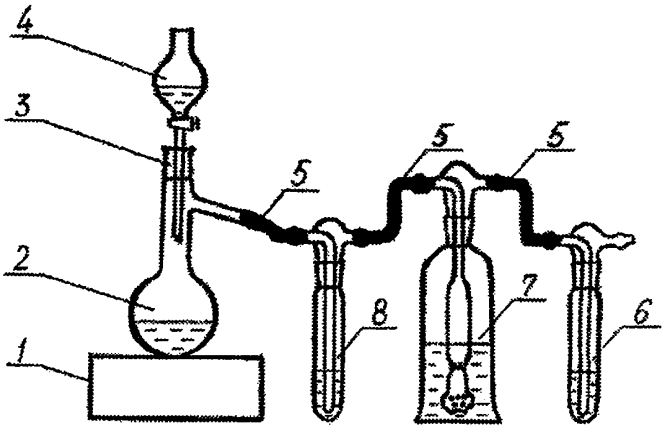
В круглодонную колбу с отводом поз. 2 с помощью капельной воронки по каплям добавляют концентрированную соляную кислоту, не допуская значительного вспенивания смеси за счет выделения газообразного хлора. Регулировать процесс барботирования газообразного хлора рекомендуется скоростью подачи воды, проходящей через водоструйный насос.

Б.5.4 При добавлении соляной кислоты к перманганату калия выделяется газообразный хлор, который, в основном, поглощается в склянке для про-

мывания газов поз. 7 с образованием гипохлорита натрия. Чтобы избежать значительных потерь хлора, следует обеспечить герметичность соединений элементов установки.

Б.5.5 При достаточно полном протекании реакции и поглощении хлора в склянке для промывания газов поз. 7 можно получить раствор с массовой концентрацией активного хлора около 40 мг/см^3. Пропускание хлора ведут до практически полного прекращения его выделения (от 2 до 3 ч). При эффективном поглощении раствор в склянке постепенно становится зеленовато-желтым.

Примечание – Если соединения стеклянных и резиновых трубок, а также резиновой пробки с колбой, окажутся недостаточно герметичными, можно стыки замазать обычным детским пластилином.



1 – электроплитка (или колбонагреватель); 2 – колба круглодонная с отводом;
3 – резиновая пробка; 4 – воронка капельная;
5 – соединительные резиновые трубки;
6, 8 – склянки для промывания газов исполнения 2;
7 – склянка для промывания газов исполнения 1.

Рисунок Б.1 – Схема установки для получения гипохлорита натрия

Б.5.6 По окончании реакции отсоединяют насос и в склянку для промывания газов поз. 7 с образовавшимся раствором гипохлорита натрия добавляют небольшими порциями сухой гидроксид натрия до исчезновения явной желтой окраски, затем добавляют еще 2 г гидроксида натрия и перемешивают. Приготовленный раствор гипохлорита хранят в темной склянке, упакованной в полиэтиленовый пакет, в холодильнике до уменьшения концентрации активного хлора до 20 мг/см^3, периодически проверяя концентрацию активного хлора согласно 9.2.11. Срок хранения может составлять до 1 года.

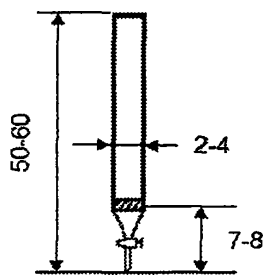
Б.5.7 Аналогично можно поступить с раствором гипохлорита, полученным в склянке для промывания газов поз. 6, если массовая концентрация активного хлора в нем более или равна 20 мг/см^3.

Приложение В
(обязательное)

Подготовка и регенерация колонки с катионитом

В.1 Дополнительное оборудование и реактивы для подготовки и регенерации колонки с катионитом

В.1.1 Колонка стеклянная длиной от 50 до 60 см, диаметром от 2 до 4 см с краном и пористой стеклянной пластиной (рисунок 1) или бюретка типа I с прямым краном вместимостью 50 $см^3$ исполнения 1 по ГОСТ 29251-91 с прокладкой из стеклоткани или стекловаты.



Размеры даны в сантиметрах

Рисунок 1 – Колонка

В.1.2 Штатив лабораторный любого типа.

В.1.3 Катионит сильнокислотный КУ-2-8-чС по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

В.1.4 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч.

В.2 Приготовление растворов

В.2.1 Насыщенный раствор хлорида натрия

Растворяют 70 г хлорида натрия в 200 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранению не подлежит.

В.2.2 Раствор хлорида натрия, 0,010 моль/$дм^3$

Взвешивают 0,0585 г хлорида натрия на весах специального класса точности и растворяют его в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$. Раствор хранению не подлежит.

В.2.3 Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм^3

Растворяют 84 см^3 концентрированной соляной кислоты в 920 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора не ограничен.

В.2.4 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм^3

Растворяют 40 г гидроксида натрия в 960 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят не более 6 мес в плотно закрытой пластиковой посуде.

В.3 Подготовка и регенерация колонки с катионитом

В.3.1 При использовании сухого катионита 60 г его заливают насыщенным раствором хлорида натрия (см. В.2.1) на 1 сут, после чего сливают раствор и промывают катионит не менее трех раз дистиллированной водой. Влажный катионит используют без предварительной обработки насыщенным раствором хлорида натрия, промыв не менее трех раз дистиллированной водой.

В.3.2 Заполнение колонки катионитом следует проводить таким образом, чтобы не образовалось воздушных пузырьков. Вместо колонки допускается использовать бюретку с прямым краном с прокладкой из стеклоткани или стекловаты. Предварительно колонку с открытым краном помещают в стакан с дистиллированной водой и с помощью груши заполняют колонку снизу вверх на одну треть водой, далее колонку быстро поднимают и закрывают кран. В воде между пористой пластиной и краном не должно оставаться воздушного пузыря. Избыток воды при заполнении колонки периодически сливают через кран.

В.3.3 Колонку закрепляют на штативе и после заполнения пропускают через колонку с катионитом последовательно по 100 см^3 раствора соляной кислоты, 1 моль/дм^3, дистиллированной воды и раствора гидроксида натрия, 1 моль/дм^3, со скоростью 1-2 капли в секунду, повторяя процедуру от 8 до 10 раз. Заканчивают обработку смолы пропусканием 100 см^3 раствора соляной кислоты. Промывают колонку дистиллированной водой до pH дистиллированной воды, пропуская воду с максимально возможной скоростью.

В.3.4 Колонка с катионитом пригодна к работе длительное время. В перерыве между использованием колонку хранят закрытой. Катионит должен постоянно находиться под слоем воды.

В.3.5 При ухудшении качества безаммиачной воды колонку регенерируют, пропуская 100 см^3 раствора соляной кислоты, 1 моль/дм^3, и промывая дистиллированной водой.

В.3.6 Катионит (как сухой, так и влажный) со временем стареет и теряет ионообменные свойства. Для проверки пригодности катионита используют раствор хлорида натрия с молярной концентрацией 0,010 моль/дм^3 (см. В.2.2).

После первоначальной подготовки или после регенерации через колонку пропускают 100 см^3 дистиллированной воды со скоростью 1-2 капли в секунду. Отбрасывают первую часть жидкости объемом 60 см^3, прошедшей через колонку, отбирают следующую часть объемом 40 см^3 в стакан вместимостью 50 см^3 и измеряют pH катионированной воды.

Далее пропускают с той же скоростью приготовленный раствор хлорида натрия (см. В.2.2), отбрасывают первую часть раствора объемом 60 $см^3$, прошедшего через колонку, отбирают следующую часть раствора объемом 40 $см^3$ в стакан вместимостью 50 $см^3$ и также измеряют pH полученного раствора.

За счет замещения ионов натрия в растворе при пропускании через катионит на ионы водорода, pH раствора понижается по сравнению с катионированной дистиллированной водой. Если качество катионита удовлетворительное, разница в величине pH должна составлять от 2,5 до 3,0 единиц.

Приложение Г
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов хлорида аммония для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации аммонийного азота фотометрическим методом АР1-N-NH_4^+, АР2-N-NH_4^+, АР3-N-NH_4^+

Г.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов хлорида аммония, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации аммонийного азота в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

Г.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Г.1.

Таблица Г.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значения характеристик для аттестованного раствора		
	АР1-N-NH_4^+	АР2-N-NH_4^+	АР3-N-NH_4^+
Аттестованное значение массовой концентрации аммонийного азота, мг/дм^3	500,0	20,00	2,00
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации аммонийного азота (P=0,95), мг/дм^3	±2,6	±0,13	±0,02

Г.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

Г.3.1 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 или ГОСТ OIML R 76-1-2011, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

Г.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 500 см^3 – 1 шт., 250 см^3 – 1 шт., 100 см^3 – 1 шт.

Г.3.3 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 10 см^3 – 2 шт.

Г.3.4 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 или СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82.

Г.3.5 Воронка лабораторная типа В по ГОСТ 25336-86 диаметром 56 мм.

Г.3.6 Шпатель пластмассовый.

Г.3.7 Промывалка.

Г.3.8 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

Г.3.9 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч.

Г.3.10 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Г.3.11 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Г.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

Г.4.1 Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, х.ч. Массовая доля основного вещества не менее 99,5 %.

Г.4.2 Вода безаммиачная, полученная по 9.2.18.

Г.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

Г.5.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-N-NH_4^+

На весах специального класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,9545 г хлорида аммония, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре (105±2) °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в безаммиачной воде, доводят объем раствора до метки на колбе и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию аммонийного азота 500,0 $мг/дм^3$.

При отборе навески хлорида аммония, отличной от значения 0,9545 г, концентрации и погрешности аттестованных растворов рассчитывают по Г.6.

Г.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-N-NH_4^+

Пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 $см^3$ раствора АР1-N-NH_4^+, помещают его в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, доводят до метки на колбе безаммиачной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию аммонийного азота 20,00 $мг/дм^3$.

Г.5.3 Приготовление аттестованного раствора АР3-N-NH_4^+

Пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 $см^3$ раствора АР2-N-NH_4^+, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки на колбе безаммиачной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию аммонийного азота 2,00 $мг/дм^3$.

Г.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Г.6.1 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-N-NH_4^+

Аттестованное значение массовой концентрации аммонийного азота C_1, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m \cdot 14{,}01 \cdot 1000 \cdot 1000}{V \cdot 53{,}49}, \qquad (Г.1)$$

где m – масса навески хлорида аммония, г;

14,01 и 53,49 – молярная масса азота и хлорида аммония, соответственно, г/моль;

1000 – коэффициенты пересчета, мг/г и см^3/дм^3;

V – вместимость мерной колбы, см^3.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации аммонийного азота в аттестованном растворе АР1-N-NH_4^+ Δ_1, мг/дм^3, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (Г.2)$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества (NH_4Cl) в реактиве, приписанная реактиву квалификации «х.ч.»,%;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

Погрешность установления массовой концентрации аммонийного азота в аттестованном растворе АР1-N-NH_4^+ равна

$$\Delta_1 = 500{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}5}{99{,}5}\right)^2 + \left(\frac{0{,}001}{0{,}9545}\right)^2 + \left(\frac{0{,}50}{500}\right)^2} = 2{,}6 \text{ мг/дм}^3.$$

Г.6.2 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР2-N-NH_4^+

Аттестованное значение массовой концентрации аммонийного азота C_2, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \qquad (Г.3)$$

где V_1 – объем аттестованного раствора АР1-N-NH_4^+, отбираемый пипеткой, см^3;

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации аммонийного азота в аттестованном растворе АР2-N-NH_4^+ Δ_2, мг/дм^3, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2}, \qquad (Г.4)$$

где Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см^3;

Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

Погрешность установления массовой концентрации аммонийного азота в аттестованном растворе АР2-N-NH_4^+ равна

$$\Delta_2 = 20{,}00 \cdot \sqrt{\left(\frac{2{,}6}{500{,}0}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}3}{200}\right)^2} = 0{,}13 \text{ мг/дм}^3.$$

Г.6.3 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР3-N-NH_4^+

Аттестованное значение массовой концентрации аммонийного азота C_3, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_3}{V_4}, \qquad (Г.5)$$

где V_3 – объем раствора АР2-N-NH_4^+, отбираемый пипеткой, см^3;

V_4 – вместимость мерной колбы, см^3.

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации аммонийного азота в аттестованном растворе АР3-N-NH_4^+ Δ_3, мг/дм^3, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_3}}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_4}}{V_4}\right)^2}, \qquad (Г.6)$$

где Δ_{V_3} – предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см^3;

Δ_{V_4} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

Погрешность установления массовой концентрации аммонийного азота в аттестованном растворе АР3-N-NH_4^+ равна

$$\Delta_3 = 2{,}00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}13}{20{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2} = 0{,}02 \text{ мг/дм}^3.$$

Г.7 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

Г.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку.

Г.9 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации аммонийного азота, погрешности ее установления и даты приготовления.

Г.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-N-NH_4^+ хранят не более 3 мес при комнатной температуре и до 6 мес в холодильнике.

Аттестованный раствор АР2-N-NH_4^+ хранят не более 5 сут при комнатной температуре и до 10 сут в холодильнике.

Аттестованный раствор АР3-N-NH_4^+ хранят не более 1 сут.

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изм.	введения изм.

Приложение
к свидетельству № 383.RA.RU.311345–2017
об аттестации методики измерений массовой концентрации аммонийного азота в водах фотометрическим методом в виде индофенолового синего

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерения массовых концентраций аммонийного азота X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,010 до 0,100 включ.	0,001	0,002	0,034·X	0,005
Св. 0,100 до 1,000 включ.	0,012·X	0,004	0,024·X	0,029·X
Св. 1,000 до 10,00 включ.	0,013	0,007·X		

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации аммонийного азота X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в лаборатории) R, мг/дм^3
От 0.010 до 0,100 включ.	0,003	0,006
Св. 0,100 до 1,000 включ.	0,033	0,011
Св. 1,000 до 10,00 включ.	0,036	0,019

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.383-2018.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи свидетельства 15 сентября 2017 г.

Заведующий лабораторией
методов и технических
средств анализа вод,
канд. хим. наук Ю.А. Андреев

gost.e-ecolog.ru