МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й  Д О К У М Е Н Т

РД 52.24.381–2017

# МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НИТРИТНОГО АЗОТА В ВОДАХ
## Методика измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса

Ростов-на-Дону
2017

gost.e-ecolog.ru

## Предисловие

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

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.А. Андреев, канд. хим. наук (руководитель разработки), Е.С. Килейнова (ответственный исполнитель)

3 СОГЛАСОВАН с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 21.11.2017 и Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 08.12.2017

4 УТВЕРЖДЕН Руководителем Росгидромета 11.12.2017

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 10.01.2018 № 1

5 МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ»
Свидетельство об аттестации № 381.RA.RU.311345–2017 от 15.08.2017

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» 14.12.2017 за номером РД 52.24.381–2017

7 ВЗАМЕН РД 52.24.381-2006 «Массовая концентрация нитритов в водах. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитритов в водах фотометрическим методом с реактивом Грисса»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2028 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2017
Право тиражирования и реализации принадлежит ФГБУ «ГХИ»

## 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
5 Метод измерения ..... 4
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды ..... 4
7 Требования к квалификации операторов ..... 5
8 Требования к условиям измерений ..... 5
9 Подготовка к выполнению измерений ..... 5
9.1 Отбор и хранение проб ..... 5
9.2 Приготовление растворов ..... 6
9.3 Приготовление градуировочных растворов ..... 7
9.4 Установление градуировочных зависимостей ..... 7
9.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики ..... 8
10 Порядок выполнения измерений ..... 9
11 Обработка результатов измерений ..... 10
12 Оформление результатов измерений ..... 11
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории ..... 12
13.1 Общие положения ..... 12
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости ..... 12
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб ..... 13
13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок ..... 14
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости ..... 15
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов нитрита натрия для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитритного азота фотометрическим методом АР1-N-$NO_2^-$ и АР2-N-$NO_2^-$ ..... 16

## Введение

Азот относится к числу биогенных элементов, и его соединения имеют особое значение для развития жизни в водных объектах. При отсутствии азотсодержащих соединений в воде рост и развитие водной растительности прекращается, однако избыток этих соединений приводит к негативным последствиям, вызывая процессы эвтрофикации водного объекта и ухудшение качества воды.

Минеральные формы азота в водных объектах представлены, главным образом, нитритами, нитратами, аммиаком и ионами аммония.

Источниками поступления соединений азота в природные воды являются разложение клеток отмерших организмов, прижизненные выделения гидробионтов, атмосферные осадки, фиксация из воздуха в результате жизнедеятельности азотфиксирующих бактерий. Значительное количество азота может попадать в водные объекты с бытовыми, сельскохозяйственными и промышленными сточными водами.

Понижение содержания соединений азота в водоемах связано, в основном, с потреблением их водными растениями. Некоторую роль в этом процессе играет денитрификация, то есть перевод связанного азота в свободное состояние.

Появление нитритов в природных водах связано, главным образом, с процессами минерализации органических веществ и нитрификации. Они являются промежуточным продуктом биохимического окисления аммиака или восстановления нитратов.

Нитриты – неустойчивые компоненты, поэтому в незагрязненных поверхностных водах они присутствуют в незначительных количествах (до 10 мкг/дм$^3$ в пересчете на азот). Повышение содержания нитритов указывает на усиление процессов микробиального разложения органических остатков в условиях дефицита кислорода и является одним из критериев сильного загрязнения водного объекта. Наибольшее содержание нитритов наблюдается к концу лета, что связано с протеканием процессов отмирания водных организмов и разложением органических остатков, а также увеличением интенсивности процесса восстановления нитратов бактериями-денитрификаторами.

В подземных водах содержание нитритов, как правило, выше, особенно в верхних водоносных горизонтах, и может достигать сотен микрограммов в кубическом дециметре.

Содержание нитритов в природных водах нормируется. Предельно допустимая концентрация нитритов (в пересчете на азот) для водных объектов рыбохозяйственного значения 0,02 мг/дм$^3$, хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – 1,0 мг/дм$^3$.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

# МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НИТРИТНОГО АЗОТА В ВОДАХ Методика измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса

Дата введения – 2018–10–01

## 1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации (далее – методика) нитритного азота в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с реактивом Грисса в диапазоне от 0,010 до 5,00 мг/дм$^3$.

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, А.3 и А.4 (приложение А).

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, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P$=0,95

| Диапазон измерений массовой концентрации нитритного азота<br>X, мг/дм$^3$ | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)<br>$\sigma_r$, мг/дм$^3$ | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)<br>$\sigma_R$, мг/дм$^3$ | Показатель правильности (границы систематической погрешности)<br>$\pm\Delta_c$, мг/дм$^3$ | Показатель точности (границы абсолютной погрешности)<br>$\pm\Delta$, мг/дм$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| От 0,010 до 0,250 включ. | 0,001+0,050·X | 0,002+0,066·X | 0,002+0,027·X | 0,004+0,13·X |
| Св. 0,250 до 5,00 включ. | 0,0053·X | 0,027·X | 0,022· X | 0,056·X |

Предел обнаружения нитритного азота фотометрическим методом с реактивом Грисса равен 0,002 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 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, ПЭ-5300, ПЭ-5400, Unico 1201 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 Государственный стандартный образец состава раствора нитрит-ионов ГСО 7479-98 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 % (далее – ГСО).

4.1.5 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью:

50 $см^3$ – 1 шт., 100 $см^3$ – 10 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

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

4.1.7 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью:

5 $см^3$ – 1 шт., 10 $см^3$ – 2 шт., 20 $см^3$ – 1 шт., 50 $см^3$ – 1 шт.

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

4.1.9 Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ – 25 шт., 250 $см^3$ – 1 шт.

4.1.10 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 600 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.11 Пробирка коническая исполнения 1 по ГОСТ 1770-74.

4.1.12 Стаканчики для взвешивания СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

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

4.1.14 Ступка № 3 или № 4 по ГОСТ 9147-80.

4.1.15 Пестик № 1 или № 2 по ГОСТ 9147-80.

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

4.1.17 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

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

4.1.19 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 Натрий азотистокислый (нитрит натрия) по ГОСТ 4197-74, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Реактив Грисса по ТУ 6-09-3569-86, ч.д.а., или кислота сульфаниловая по ГОСТ 5821-78, ч.д.а. и 1-нафтиламин по ГОСТ 8827-74, ч.д.а.

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

4.2.4 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч. (для эксикатора).

4.2.5 Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329-77, ч.д.а.

4.2.6 Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а.

4.2.7 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.8 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» и «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-95.

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

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

## 5 Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации нитритного азота фотометрическим методом основано на способности первичных ароматических аминов, в частности сульфаниловой кислоты, взаимодействовать с азотистой кислотой, образующуюся из нитритов, с переходом в диазосоединение, которое, вступая в реакцию азосочетания с 1-нафтиламином, образует интенсивно окрашенный азокраситель. Максимум оптической плотности в спектре полученного азокрасителя наблюдается при 520 нм.

## 6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации нитритного 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 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 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

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.

## 9 Подготовка к выполнению измерений

### 9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения нитритного азота производится 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. Пробы, содержащие взвешенные вещества, фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм или бумажный фильтр «синяя лента», отбрасывая первую порцию фильтрата. Пробы помещают в посуду с плотно закрывающейся пробкой. Объем пробы не менее 100 $см^3$.

Нитриты являются весьма неустойчивым соединением, поэтому анализ нужно провести в течение 2 ч после отбора пробы. Допускается

хранение проб в течение 1 сут при охлаждении от 2 °С до 5 °С. Использование консервантов при этом не является эффективным.

### 9.2 Приготовление растворов

#### 9.2.1 Раствор сульфаниловой кислоты

Взвешивают 2,0 г сульфаниловой кислоты и растворяют её в 300 $см^3$ 12 %-ного раствора уксусной кислоты при перемешивании в стакане вместимостью 600 $см^3$. Для ускорения растворения стакан помещают в горячую воду. Срок хранения в плотно закрытой склянке из темного стекла в холодильнике не более 2 мес.

#### 9.2.2 Раствор реактива Грисса

9.2.2.1 Для приготовления раствора реактива Грисса взвешивают 10 г сухого, растертого в ступке до однородной массы готового реактива Грисса и растворяют его в 100 $см^3$ 12 %-ного раствора уксусной кислоты. Раствор фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». Срок хранения в плотно закрытой склянке из темного стекла в холодильнике не более 7 сут, при комнатной температуре – не более 2 сут.

9.2.2.2 Для приготовления раствора реактива Грисса из 1-нафтиламина и сульфаниловой кислоты в бюксе взвешивают 0,1 г 1-нафтиламина, растворяют его в 1 $см^3$ уксусной кислоты, добавляют 150 $см^3$ 12 %-ного раствора уксусной кислоты, перемешивают и фильтруют. Срок хранения в плотно закрытой склянке из темного стекла в холодильнике не более 1 мес.

Раствор реактива Грисса готовят, смешивая равные объемы растворов сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина. Раствор используют в день приготовления.

#### 9.2.3 Раствор уксусной кислоты, 12 %-ный

Растворяют 60 $см^3$ уксусной кислоты в 440 $см^3$ дистиллированной воды. Срок годности в плотно закрытой посуде не ограничен.

#### 9.2.4 Суспензия гидроксида алюминия

Растворяют 63 г алюмокалиевых квасцов в 500 $см^3$ дистиллированной воды в стакане вместимостью 1 $дм^3$, нагревают раствор до 60 °С и при постоянном перемешивании медленно прибавляют 28 $см^3$ аммиака водного. Дают смеси отстояться в течение 1 ч, а затем промывают несколько раз дистиллированной водой, сливая жидкость над осадком.

Полученную суспензию хранят при комнатной температуре под слоем дистиллированной воды в защищенном от света месте не более 3 мес.

### 9.3 Приготовление градуировочных растворов

#### 9.3.1 Приготовление градуировочных растворов из ГСО

Градуировочные растворы готовят из ГСО с концентрацией нитрит-иона 1,00 мг/см$^3$ (0,3045 мг/см$^3$ нитритного азота). Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. С помощью сухой градуированной пипетки вместимостью 5 см$^3$ отбирают 4,10 см$^3$ образца и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см$^3$. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитритного азота в градуировочном растворе составляет 25,0 мг/дм$^3$.

Если концентрация нитрит-ионов в ГСО не равна точно 1,00 мг/см$^3$, рассчитывают массовую концентрацию нитритного азота в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца, либо пересчитывают объем стандартного образца, который необходимо отобрать, чтобы получить раствор с концентрацией нитритного азота 25,0 мг/дм$^3$.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 5 сут.

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$^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитритного азота в градуировочном растворе № 2 составляет 2,50 мг/дм$^3$.

Градуировочный раствор № 2 хранению не подлежит.

#### 9.3.2 Приготовление градуировочных растворов из аттестованных растворов

При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочных растворов использовать аттестованные растворы нитрита натрия, методика приготовления которых приведена в приложении А.

### 9.4 Установление градуировочных зависимостей

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 100 см$^3$ с помощью градуированных пипеток типа 1 вместимостью 1, 2, 5 и 10 см$^3$ приливают 0; 0,4; 0,8; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0; 6,0;

8,0; 10,0 $см^3$ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией нитритного азота 2,50 $мг/дм^3$.

Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитритного азота в полученных растворах составит соответственно 0; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080; 0,100; 0,150; 0,200; 0,250 $мг/дм^3$.

Мерным цилиндром вместимостью 25 $см^3$ отбирают аликвоты по 25 $см^3$ каждого из приготовленных растворов, помещают их в две сухие конические колбы вместимостью 50 $см^3$, приливают по 1,5 $см^3$ раствора реактива Грисса и тщательно перемешивают. При установлении градуировочных зависимостей выполняют по 2 параллельных определения для каждого градуировочного образца. Через 40 мин измеряют оптическую плотность каждого из полученных растворов при длине волны 520 нм на фотометрах с непрерывной разверткой спектра или 540 нм на фотометрах, снабженных светофильтрами.

Оптическую плотность градуировочных образцов с концентрацией нитритного азота в диапазоне от 0,010 $мг/дм^3$ до 0,080 $мг/дм^3$ измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см, с концентрацией от 0,080 до 0,250 $мг/дм^3$ – в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостой пробы измеряют в обеих кюветах, рассчитывают среднее арифметическое значение и вычитают его из усредненной оптической плотности градуировочных образцов в каждом диапазоне.

Градуировочные зависимости оптической плотности от массовой концентрации нитритного азота для каждого из диапазонов измерений рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочные зависимости устанавливают при использовании новой партии реактива Грисса и при замене измерительного прибора, но не реже 1 раза в год.

### 9.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед выполнением измерений массовой концентрации нитритного азота в серии проб. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 9.4 (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

$$|X_Г - C_Г| \le \sigma_R , \quad (1)$$

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

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

$\sigma_R$ – 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 градуировочный образец вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость.

При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации нитритного азота в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это свидетельствует 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, помещают их в две сухие конические колбы вместимостью 50 см$^3$, добавляют по 1,5 см$^3$ раствора реактива Грисса и тщательно перемешивают. При анализе проб воды выполняют по два параллельных определения. Через 40 мин измеряют оптическую плотность проб при длине волны 520 нм на фотометрах с непрерывной разверткой спектра или 540 нм на фотометрах, снабженных светофильтрами, относительно дистиллированной воды в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см или 5 см в зависимости от концентрации нитритного азота. Окраска полученных растворов устойчива не более 2 ч.

Одновременно с пробами выполняют холостой опыт, используя для этого две пробы по 25 см$^3$ дистиллированной воды.

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 же полученное значение оптической плотности превышает значение таковой для последней точки градуировочной за-

висимости в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см, то проводят повторное определение после соответствующего разбавления пробы. Для этого пипеткой с одной отметкой отбирают аликвоту от 5 до 50 $см^3$ исходной пробы воды ($V$), помещают ее в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят объем до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Отбираемую для разбавления аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация нитритного азота в пробе после разбавления находилась в пределах от 0,100 до 0,250 $мг/дм^3$.

10.2 Если анализируемая проба окрашена или слегка мутная, то отдельно проводят измерение ее собственной оптической плотности, добавив к 25 $см^3$ пробы воды 1,5 $см^3$ раствора сульфаниловой кислоты.

При значительной цветности анализируемую пробу воды обрабатывают суспензией гидроксида алюминия. Для этого в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ помешают 100 $см^3$ анализируемой воды, приливают 3 $см^3$ суспензии гидроксида алюминия и периодически встряхивают до обесцвечивания жидкости. Дают пробе отстояться несколько минут и фильтруют через бумажный фильтр «белая лента», предварительно промытый дистиллированной водой. Первую порцию фильтрата следует отбросить.

10.3 Определению мешают сильные восстановители, а также некоторые металлы: висмут(III), ртуть(II), сурьма(III), золото(III), серебро(I), хлорплатинаты, метаванадаты в высоких концентрациях, как правило, не встречающихся в природных или очищенных сточных водах.

Мешающее влияние может оказывать значительное количество железа(III), а также меди(II), вызывающие каталитическое разложение азокрасителя. Однако при соблюдении условий выполнения измерений, регламентированных методикой, их мешающим влиянием на практике можно пренебречь.

Наиболее существенное влияние оказывает активный хлор или хлорамин (более 0,05 $мг/дм^3$). При высокой концентрации нитритов уменьшить влияние указанных веществ можно разбавлением пробы дистиллированной водой (см. 10.1).

## 11 Обработка результатов измерений

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

$$A_x = A - \overline{A}_1 - A_2, \qquad (2)$$

где $A$ – значение оптической плотности анализируемой пробы воды;

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

$A_2$ – собственная оптическая плотность анализируемой воды, к которой добавлен только раствор сульфаниловой кислоты.

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

Если для устранения цветности использовали суспензию гидроксида алюминия, то полученный результат умножают на коэффициент 1,03.

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

$$X = X_{гр} \cdot \frac{100}{V}, \quad (3)$$

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

100 – объем мерной колбы, см$^3$;

$V$ – аликвота анализируемой пробы воды, отобранная для разбавления по 10.1, см$^3$.

## 12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P = 0{,}95), \quad (4)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает предела повторяемости $r$ ($2{,}77 \cdot \sigma_r$), мг/дм$^3$; при превышении предела повторяемости поступают согласно 13.2;

$\pm \Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации нитритного азота (см. таблицу 1), мг/дм$^3$.

Абсолютные погрешности результатов измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Наименьшие разряды числовых значений результатов измерений принимают такими же, как и наименьшие разряды числовых значений абсолютных погрешностей результатов измерений.

12.2 Допустимо представлять результат в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta_л \ (P = 0{,}95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \quad (5)$$

где ± $\Delta_л$ – границы абсолютной погрешности результатов анализа, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм$^3$.

Примечание – При необходимости представления результатов измерений в виде массовой концентрации нитрит-ионов значения массовой концентрации нитритного азота и абсолютной погрешности результатов измерений умножают на коэффициент пересчета 3,284.

12.3 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

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (6)$$

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

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

$$r_n = 2{,}77 \cdot \sigma_r \,, \qquad (7)$$

где $\sigma_r$ – 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

$$r_к \le r_n \,. \qquad (8)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (8) 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 совместно с методом разбавления проб

13.3.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб применяют, если массовая концентрация нитритов в рабочей пробе превышает 0,25 мг/дм$^3$. В противном случае используют метод добавок, приведенный в 13.4.

13.3.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля $K$.

13.3.3 Результат контрольной процедуры $K_к$, мг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$K_к = X'' + \left(\frac{100}{V} - 1\right) \cdot X' - X - C_д \,, \qquad (9)$$

где $X''$ – результат контрольного измерения массовой концентрации нитритного азота в пробе, разбавленной в $\frac{100}{V}$ раз, с известной добавкой, мг/дм$^3$;

$X'$ – результат контрольного измерения массовой концентрации нитритного азота в пробе, разбавленной в $\frac{100}{V}$ раз, мг/дм$^3$;

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

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

13.3.4 Норматив контроля $K$, мг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta^2_{лх''} + \left(\frac{100}{V} - 1\right)^2 \cdot \Delta^2_{лх'} + \Delta^2_{лх}} \,, \qquad (10)$$

где $\Delta_{лх''}$ ($\Delta_{лх'}$, $\Delta_{лх}$) – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие концентрации нитритного азота в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мг/дм$^3$.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх''}=0{,}84\cdot\Delta_{х''}$, $\Delta_{лх'}=0{,}84\cdot\Delta_{х'}$ и $\Delta_{лх}=0{,}84\cdot\Delta_{х}$, где $\Delta_{х''}$ ($\Delta_{х'}$, $\Delta_{х}$) – значения абсолютной погрешности результатов измерений, соответствующие концентрации нитритного азота в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мг/дм$^3$.

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (11)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

### 13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.4.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $K_{к_1}$ с нормативом контроля $K_1$.

13.4.2 Результат контрольной процедуры $K_{к_1}$, мг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$K_{к_1} = X''' - X - C_д, \qquad (12)$$

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

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

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

Норматив контроля погрешности $K_1$, мг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$K_1 = \sqrt{(\Delta_{лх'''})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \qquad (13)$$

где $\Delta_{лх'''}$, ($\Delta_{лх}$) – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории,

соответствующие массовой концентрации нитритного азота в пробе с добавкой (рабочей пробе).

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

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{к_1}| \le K_1, \qquad (14)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14) 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 значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2,77 \cdot \sigma_R \ . \qquad (15)$$

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
(рекомендуемое)

## Методика приготовления аттестованных растворов нитрита натрия для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитритного азота фотометрическим методом АР1-N-$NO_2^-$ и АР2-N-$NO_2^-$

### А.1 Назначение и область применения

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

### А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов нитритов

| Наименование характеристики | Значение характеристики для аттестованного раствора | |
|---|---|---|
| | АР1-N-$NO_2^-$ | АР2-N-$NO_2^-$ |
| Аттестованное значение массовой концентрации нитритного азота, мг/дм$^3$ | 250,0 | 2,50 |
| Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации нитритного азота ($P$=0,95), мг/дм$^3$ | ±2,7 | ±0,03 |

### А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

А.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.

А.3.2 Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 250 см$^3$ – 1 шт., 500 см$^3$ – 1 шт.

А.3.3 Пипетка с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см$^3$.

А.3.4 Стаканчик для взвешивания СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

А.3.5 Воронка лабораторная, тип В по ГОСТ 25336-86 диаметром 56 мм.

А.3.6 Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

А.3.7 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч.

А.3.8 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

А.3.9 Склянка из темного стекла для хранения раствора вместимостью 0,25 дм$^3$.

### А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Натрий азотистокислый (нитрит натрия) по ГОСТ 4197-74, х.ч. или ч.д.а. Массовая доля основного вещества не менее 99,0 %.

А.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

### А.5 Процедура приготовления аттестованного раствора

#### А.5.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-N-$NO_2^-$

Для приготовления аттестованного раствора нитритов АР1-N-$NO_2^-$ на весах специального класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,308 г нитрита натрия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 250 см$^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки и перемешивают. Переносят раствор в склянку из темного стекла с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию нитритного азота 250,0 мг/дм$^3$.

При отборе навески нитрита натрия, отличной от значения 0,308 г, концентрации и погрешности аттестованных растворов рассчитывают по А.6.

#### А.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-N-$NO_2^-$

Отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см$^3$ раствора АР1-N-$NO_2^-$ и переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см$^3$. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию нитритного азота 2,50 мг/дм$^3$.

### А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

#### А.6.1 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-N-$NO_2^-$

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

$$C_1 = \frac{m \cdot 14{,}01 \cdot 1000 \cdot 1000}{V \cdot 69{,}00}, \qquad (А.1)$$

где $m$ – масса навески нитрита натрия, г;

$V$ – вместимость мерной колбы, см$^3$;

14,01 и 69,00 – молярная масса азота и нитрита натрия, соответственно, г/моль.

Аттестованное значение массовой концентрации нитритного азота в растворе АР1-N-$NO_2^-$ равно

$$C_1 = \frac{0{,}308 \cdot 14{,}01 \cdot 1000 \cdot 1000}{250 \cdot 69{,}00} = 250{,}0 \text{ мг/дм}^3.$$

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации нитритного азота в аттестованном растворе АР1-N-$NO_2^-$ $\Delta_1$, мг/дм$^3$, выполняют по формуле

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

где $\Delta_\mu$ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества ($NaNO_2$) в реактиве, приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;

$\Delta_m$ – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

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

Погрешность установления массовой концентрации нитритного азота в аттестованном растворе АР1-N-$NO_2^-$ равна:

$$\Delta_1 = 250{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{99}\right)^2 + \left(\frac{0{,}001}{0{,}308}\right)^2 + \left(\frac{0{,}30}{250}\right)^2} = 2{,}7 \text{ мг/дм}^3.$$

**А.6.2 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР2-N-$NO_2^-$**

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

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

где $V_1$ – объем раствора АР1-N-$NO_2^-$, отбираемый пипеткой, см$^3$;

$V_2$ – вместимость мерной колбы, см$^3$.

Аттестованное значение массовой концентрации нитритного азота в растворе АР2-N-$NO_2^-$ равно

$$C_2 = \frac{250{,}0 \cdot 5}{500} = 2{,}50 \text{ мг/дм}^3.$$

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации нитритного азота в аттестованном растворе АР2-N-$NO_2^-$ $\Delta_2$, мг/дм$^3$, выполняют по формуле

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

где $\Delta_{V_1}$ – предельное значение возможного отклонения объема $V_1$ от номинального значения, см$^3$;

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

Погрешность установления массовой концентрации нитритного азота в аттестованном растворе АР2-N-$NO_2^-$ равна:

$$\Delta_2 = 2{,}50 \cdot \sqrt{\left(\frac{2{,}7}{250}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{500}\right)^2} = 0{,}03 \text{ мг/дм}^3.$$

### А.7 Требования безопасности

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

### А.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить специалист с высшим или средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

### А.9 Требования к маркировке

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

### А.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-N-$NO_2^-$ хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла в холодильнике не более 1 мес.

Аттестованный раствор АР2-N-$NO_2^-$ хранению не подлежит.

Ключевые слова: нитритный азот, природная вода, реактив Грисса, массовая концентрация, методика измерений, фотометрический метод.

# Лист регистрации изменений

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

gost.e-ecolog.ru