МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.380–2017

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НИТРАТНОГО АЗОТА В ВОДАХ

Методика измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редукторе

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 № 380.RA.RU.311345–2017 от 30.08.2017

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» 14.12.2017 за номером РД 52.24.380–2017

7 ВЗАМЕН РД 52.24.380-2006 «Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитратов в водах фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редукторе»

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 5
4.3 Дополнительное оборудование и реактивы для получения кадмия металлического омедненного 5
5 Метод измерений 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6
7 Требования к квалификации операторов 7
8 Требования к условиям измерений 7
9 Подготовка к выполнению измерений 7
9.1 Отбор и хранение проб 7
9.2 Приготовление растворов 7
9.3 Подготовка кадмиевого редуктора 9
9.4 Приготовление градуировочных растворов 10
9.5 Установление градуировочных зависимостей 11
9.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики 12
10 Порядок выполнения измерений 12
11 Обработка результатов измерений 14
12 Оформление результатов измерений 15
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 16
13.1 Общие положения 16
13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб 16
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 17
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 18
Приложение А (обязательное) Получение кадмия металлического омедненного 19
Приложение Б (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов нитрата калия для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитратного азота фотометрическим методом АР1-N-NO_3^-, АР2-N-NO_3^- и АР3-N-NO_3^- 22

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.

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.

Минеральные формы азота в водных объектах представлены, главным образом, нитритами, нитратами, аммиаком и ионами аммония. Нитраты являются конечным продуктом минерализации органических азотсодержащих веществ, их содержание в воде, как правило, значительно превышает содержание аммонийного и нитритного азота. В незагрязненных водных объектах концентрация нитратного азота обычно не превышает десятых долей миллиграмма в кубическом дециметре. Для нитратов характерно уменьшение содержания в вегетационный период за счет потребления водными растениями и увеличение осенью при отмирании водных организмов и минерализации органических веществ. Максимальное содержание нитратов наблюдается в зимний период.

Содержание нитратов в подземных водах обычно значительно выше, чем в поверхностных.

Предельно допустимая концентрация нитратного азота в природных водах составляет 9,1 мг/дм^3 для водных объектов рыбохозяйственного значения и 10 мг/дм^3 – хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НИТРАТНОГО АЗОТА В ВОДАХ Методика измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редукторе

Дата введения – 2018–10–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации нитратного азота в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редукторе в диапазоне от 0,010 до 25,0 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, Б.3 и Б.4 (приложение Б).

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 измерений массовой концентрации нитратного 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 0,080 включ.	0,001+0,08·X	0,002+0,12·X	0,001+0,20·X	0,004+0,24·X
Св. 0,080 до 0,300 включ.	0,002+0,08·X	0,003+0,11·X	0,001+0,05·X	0,006+0,24·X
Св. 0,300 до 1,25 включ.	0,012·X	0,05·X	0,03·X	0,10·X
Св. 1,25 до 25,0 включ.	0,009·X	0,02·X	0,027·X	0,054·X

Предел обнаружения нитратного азота фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редукторе равен 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 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 нитрат-ионов ГСО 7258-96 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: 100 $см^3$ – 4 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.6 Бюретка 2 класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью 25 $см^3$ – 2 шт.

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

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

4.1.9 Цилиндры мерные исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью:

25 $см^3$ – 3 шт., 100 $см^3$ – 3 шт., 500 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.10 Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ – 20 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

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

150 $см^3$ – 4 шт., 250 $см^3$ – 2 шт., 600 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.12 Редуктор (рисунок 1) или колонка кадмиевая для восстановления нитратов с аналогичными характеристиками.

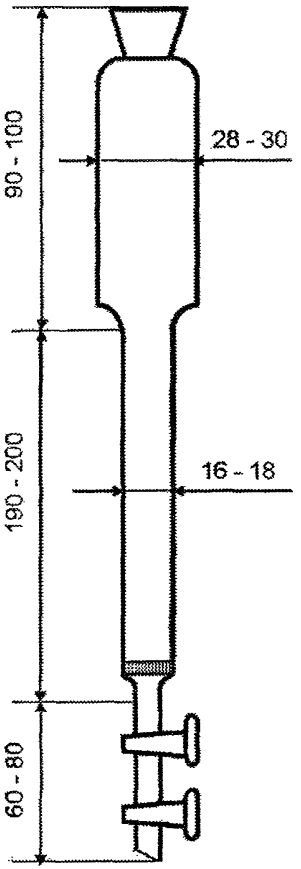
4.1.13 Стаканчики для взвешивания СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

4.1.14 Пробирка коническая исполнения 1 по ГОСТ 1770-74.

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

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

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



Размеры приведены в миллиметрах
Рисунок 1 – Редуктор

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

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

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

4.1.21 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб вместимостью 0,25 $дм^3$.

4.1.22 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.23 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

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 Калий азотнокислый (калия нитрат) по ГОСТ 4217-77, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Аммоний хлористый (аммония хлорид) по ГОСТ 3773-72, ч.д.а.

4.2.3 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.

4.2.4 Натрий азотистокислый (натрия нитрит) по ГОСТ 4197-74, х.ч.

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

4.2.6 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

4.2.7 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

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

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

4.2.10 Барий хлорид 2-водный по ГОСТ 4108-72, ч.д.а.

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

4.2.12 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

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

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

4.2.16 Универсальная индикаторная бумага (pH от 0 до 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 получения кадмия металлического омедненного

4.3.1 Источник постоянного тока (выпрямитель) любого типа, позволяющий получить напряжение на ячейке 3 В при величине тока не менее 2 А.

4.3.2 Вольтметр постоянного тока по ГОСТ 8711-93, позволяющий измерить напряжение 3 В.

4.3.3 Амперметр постоянного тока по ГОСТ 8711-93, позволяющий измерить ток от 1 до 2 А.

4.3.4 Сосуд типа СЦ вместимостью 3,0 $дм^3$ или стакан Н исполнения 1, 2 диаметром не менее 150 мм вместимостью 3000 или 5000 $см^3$ по ГОСТ 25336-82.

4.3.5 Свинцовая или кадмиевая пластинка площадью от 80 до 100 $см^2$.

4.3.6 Кадмий в палочках по ТУ 6-09-5434-88, ч. или ч.д.а.

4.3.7 Кадмий сернокислый (кадмия сульфат) по ГОСТ 4456-75, ч.д.а.

4.3.8 Медь (II) сернокислая, 5-водная (меди сульфат) по ГОСТ 4165-78, ч.д.а.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации нитратного азота фотометрическим методом основано на восстановлении нитратов металлическим кадмием до нитритов с последующим определением концентрации образующихся нитритов с реактивом Грисса. Максимум оптической плотности в спектре азокрасителя наблюдается при 520 нм.

Эффективность кадмия как восстановителя значительно возрастает, если он предварительно обработан раствором соли меди. Восстановленная при этом медь оседает на поверхности кадмия, образуя с ним гальваническую пару. Степень восстановления нитратов зависит от pH раствора и максимальна в слабощелочной среде.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации нитратного азота в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в государственных 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 ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Работу по получению и омеднению металлического кадмия следует проводить в резиновых перчатках.

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

6.6 Особых 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 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 нитратного 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. Объем отбираемой пробы не менее 250 см^3.

Нитраты относятся к биохимически нестойким компонентам, поэтому анализ должен быть проведен в день отбора пробы. При охлаждении от 2 °С до 5 °С допускается хранение профильтрованных проб воды в течение 3 сут.

9.2 Приготовление растворов

9.2.1 Раствор хлорида аммония, 5 г/дм^3

Растворяют 5 г хлорида аммония в 1 дм^3 дистиллированной воды. Срок хранения в плотно закрытой посуде при комнатной температуре не более 6 мес.

9.2.2 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.

9.2.3 Раствор реактива Грисса

9.2.3.1 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.

9.2.3.2 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.

9.2.4 Раствор уксусной кислоты, 12 %-ный

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

9.2.5 Раствор соляной кислоты, 0,05 моль/$дм^3$

Растворяют 4,4 $см^3$ концентрированной соляной кислоты в 1 $дм^3$ дистиллированной воды. Срок хранения в плотно закрытой посуде не ограничен.

9.2.6 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 $см^3$ аммиа-

ка 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.

9.2.7 Кадмий металлический омедненный

Кадмий металлический омедненный получают в соответствии с приложением А.

9.2.8 Стабилизирующий раствор нитратного азота, 0,2 мг/дм^3

Для приготовления стабилизирующего раствора в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 0,8 см^3 раствора нитрата калия с концентрацией нитратного азота 250,0 мг/дм^3, методика приготовления которого приведена в приложении Б, добавляют 20 см^3 раствора хлорида аммония, доводят объем дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают. Раствор хранению не подлежит, используют в день приготовления.

9.3 Подготовка кадмиевого редуктора

9.3.1 Омедненный кадмий переносят в редуктор, заполненный дистиллированной водой, следя за тем, чтобы он равномерно распределялся по колонке, без пустот и воздушных пузырьков. После заполнения редуктора омедненным кадмием необходимо пропустить через редуктор от 1000 до 2000 см^3 стабилизирующего раствора с концентрацией нитратного азота 0,2 мг/дм^3.

9.3.2 Для каждого вновь подготовленного редуктора следует установить оптимальную скорость пропускания пробы. Для этого берут по 100 см^3 стабилизирующего раствора и пропускают его через редуктор с различной скоростью (в интервале от 8 до 14 см^3/мин). Первые 60 см^3 раствора, прошедшего через редуктор, отбрасывают, последующие 25 см^3 отбирают мерным цилиндром, ополоснув его предварительно тем же раствором, в коническую колбу, добавляют 1,5 см^3 реактива Грисса и через 40 мин измеряют оптическую плотность. Оптимальной является скорость, при которой оптическая плотность раствора максимальна.

9.3.3 Для определения степени восстановления нитратов при работе редуктора следует сравнить оптическую плотность стабилизирующего раствора, полученного при пропускании его через редуктор с оптимальной скоростью, и оптическую плотность раствора с концентрацией нитритного азота 0,2 мг/дм^3, к 25 см^3 которого добавлено 0,5 см^3 хлорида аммония и 1,5 см^3 реактива Грисса. Следует также провести холостой опыт.

Степень восстановления нитратов равна $A(NO_3^-)/A(NO_2^-)\cdot 100$, где $A(NO_3^-)$ и $A(NO_2^-)$ – оптические плотности растворов нитратного и нитритного азота после вычитания оптической плотности холостой пробы. Удовлетворительным считается редуктор, для которого степень восстановления превышает 90 % (допустимо использовать редуктор со степенью восстановления не менее 80 %).

При падении степени восстановления кадмий из колонки следует перенести в стакан и промыть 300 $см^3$ раствора соляной кислоты с концентрацией 0,05 моль/$дм^3$, затем отмыть кадмий от мелких частиц дистиллированной водой. Промывание кадмия следует проводить до тех пор, пока вода над ним после взбалтывания не останется совершенно прозрачной.

Отмытый кадмий загружают в редуктор и вновь проверяют степень восстановления описанным выше способом. Если указанная процедура не приведет к повышению степени восстановления, колонку следует заполнить свежей порцией омедненного кадмия.

Продолжительность работы кадмиевого редуктора зависит от состава анализируемой воды и может достигать до нескольких сотен проб.

9.4 Приготовление градуировочных растворов

9.4.1 Приготовление градуировочных растворов из ГСО

Градуировочные растворы готовят из ГСО с концентрацией нитрат-иона 1,00 мг/$см^3$ (0,2259 мг/$см^3$ нитратного 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 4,45 $см^3$ образца и переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитратного азота в градуировочном растворе № 1 составляет 10,05 мг/$дм^3$ (если концентрация нитрат-ионов в ГСО не равна точно 1,00 мг/$см^3$, рассчитывают массовую концентрацию нитратного азота в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца, либо пересчитывают объем стандартного образца, который необходимо отобрать, чтобы получить раствор с концентрацией нитратного азота 10,0 мг/$дм^3$).

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

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 25,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки

дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитратного азота в градуировочном растворе № 2 составляет 2,51 мг/дм^3.

Градуировочный раствор № 2 хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 2 сут.

9.4.2 Приготовление градуировочных растворов из аттестованных растворов

При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочных растворов использовать аттестованные растворы нитрата калия, методика приготовления которых приведена в приложении Б.

9.5 Установление градуировочных зависимостей

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 100 см^3 с помощью градуированных пипеток типа 1 вместимостью 1, 2 и 5 см^3 приливают 0; 0,4; 0,8; 1,6; 2,4; 3,2 см^3 градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией нитратного азота 2,51 мг/дм^3 и 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией нитратного азота 10,05 мг/дм^3. Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитратного азота в полученных растворах составит соответственно 0; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080; 0,101; 0,151; 0,201; 0,251; 0,302 мг/дм^3.

К каждому раствору в мерной колбе приливают по 2 см^3 раствора хлорида аммония, перемешивают и выполняют измерения по 10.1.

Примечание – В случае использования аттестованных растворов для приготовления градуировочных образцов массовая концентрация нитратного азота в них составит соответственно 0; 0.010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080; 0,100; 0,150; 0,200; 0,250; 0,300 мг/дм^3.

Оптическую плотность образцов с концентрацией нитратного 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 мг/дм^3 до 0,300 мг/дм^3 – в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостой пробы измеряют в обеих кюветах и вычитают ее из оптической плотности градуировочных образцов.

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

Градуировочную зависимость устанавливают при использовании новой партии реактива Грисса и при замене измерительного прибора или редуктора, но не реже 1 раза в квартал.

9.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед анализом серии проб. 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 анализа в данной серии проб.

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

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

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

$C_Г$ – приписанное образцу значение массовой концентрации нитратного 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 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 нитратного 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 100 см^3 отбирают отфильтрованную анализируемую воду, помещают ее в сухой стакан вместимостью 150 см^3, добавляют 2 см^3 раствора хлорида аммония, перемешивают и пропускают через кадмиевый редуктор с оптимальной скоростью, добавляя пробу порциями объемом около 25 см^3. Первые

60 см^3 пробы, прошедшие через редуктор, отбрасывают. Следующую порцию раствора объемом 25 см^3 отбирают в мерный цилиндр вместимостью 25 см^3. Цилиндр предварительно ополаскивают тем же раствором.

Из цилиндра пробу переносят в сухую коническую колбу вместимостью 50 см^3, немедленно добавляют 1,5 см^3 раствора реактива Грисса и тщательно перемешивают. Через 40 мин измеряют оптическую плотность пробы при длине волны 520 нм на спектрофотометрах или фотометрах с непрерывной разверткой спектра (на фотометрах, снабженных светофильтрами – при 540 нм) относительно дистиллированной воды в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см или 5 см в зависимости от концентрации нитратного азота. Окраска полученных растворов устойчива не более 2 ч.

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 зависимости 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 1 до 50 см^3 исходной пробы воды (V), помещают ее в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем раствора до метки на колбе дистиллированной водой, добавляют 2 см^3 раствора хлорида аммония и перемешивают. Отбираемую для разбавления аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация нитратного азота в пробе после разбавления находилась в пределах от 0,100 до 0,300 мг/дм^3.

10.2 Одновременно с пробами выполняют холостой опыт. Если в пробах нитриты отсутствуют, в качестве холостой пробы используют 25 см^3 дистиллированной воды (без пропускания через редуктор), к которой приливают 0,5 см^3 раствора хлорида аммония и 1,5 см^3 раствора реактива Грисса. В том случае, когда нитратный азот определяется в разбавленной пробе, холостой опыт выполняют со 100 см^3 дистиллированной воды, к которой добавлено 2 см^3 раствора хлорида аммония. После пропускания через редуктор эту воду разбавляют дистиллированной водой в 100/V раз.

Если в пробе присутствует нитритный азот, то в качестве холостой пробы при определении нитратного азота без разбавления используют 25 см^3 анализируемой пробы воды (без пропускания через редуктор), к которой приливают 0,5 см^3 раствора хлорида аммония и 1,5 см^3 раствора реактива Грисса. Если вода окрашена, следует выполнить измерение собственной оптической плотности воды, к 25 см^3 которой добавлено 0,5 см^3 раствора хлорида аммония и 1,5 см^3 раствора

сульфаниловой кислоты. В том случае, когда выполнение измерений массовой концентрации нитратного азота проводилось после разбавления пробы, холостое измерение выполняют на пробе воды, разбавленной в той же кратности.

Измерение оптической плотности холостой пробы выполняют в кюветах с той же толщиной поглощающего слоя, что и анализируемые пробы воды.

10.3 Выполнению измерений мешают значительные количества гумусовых веществ, так как они вступают во взаимодействие с медью и кадмием с образованием комплексных соединений, накапливающихся на поверхности металла и нарушающих нормальную работу редуктора. Поэтому при анализе окрашенных вод необходима предварительная обработка исследуемой пробы суспензией гидроксида алюминия. Для этого 250 $см^3$ анализируемой воды помешают в коническую колбу вместимостью 500 $см^3$, приливают 7 $см^3$ 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, а из остальной порции отбирают необходимую для анализа аликвоту и проводят определение нитратного азота, как описано выше.

При достаточно высокой концентрации нитратного азота уменьшить влияние указанных веществ можно разбавлением пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы концентрация нитратного азота после разбавления составляла не менее 0,100 $мг/дм^3$.

После анализа пробы воды с неизвестной массовой концентрацией нитратного азота, либо после пробы с высокой концентрацией, за которой должна следовать проба с низкой концентрацией нитратного азота, через редуктор пропускают 100 $см^3$ или более дистиллированной воды с добавлением 2 $см^3$ хлорида аммония (на каждые 100 $см^3$) в зависимости от концентраций нитратного азота в предыдущей и последующей пробах.

11 Обработка результатов измерений

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

$$A_x = A - A_1 - A_2, \quad (2)$$

где A – оптическая плотность анализируемой пробы воды;

A_1 – оптическая плотность холостого опыта;

A_2 – собственная оптическая плотность анализируемой воды (при измерении в пробе без разбавления, содержащей нитриты); если

холостой выполнен с использованием дистиллированной или неокрашенной пробы воды, $A_2 = 0$.

11.2 Массовую концентрацию нитратного 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 в разбавленной пробе воды, массовую концентрацию нитратного 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 нитратного 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 измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

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

где $\pm \Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерения для данной массовой концентрации нитратного азота (см. таблицу 1).

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:

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

где $\pm \Delta_л$ – 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 нитрат-ионов значения массовой концентрации нитратного азота и абсолютной погрешности результатов измерений умножают на коэффициент пересчета 4,427.

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 погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры;

– контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности повторяемости и 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 процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

13.2.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб применяют, если массовая концентрация нитратного азота в рабочей пробе превышает 0,100 мг/дм^3. В противном случае используют метод добавок, приведенный в 13.3.

13.2.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.2.3 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = X'' + \left(\frac{100}{V} - 1\right) \cdot X' - X - C_д, \qquad (6)$$

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

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

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

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

13.2.4 Норматив контроля К, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{лх''}^2 + \left(\frac{100}{V} - 1\right)^2 \cdot \Delta_{лх'}^2 + \Delta_{лх}^2}\ , \qquad (7)$$

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

13.2.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (8)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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 $K_{к_1}$ с нормативом контроля K_1.

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

$$K_{к_1} = X''' - X - C_д, \qquad (9)$$

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

X – результат контрольного измерения массовой концентрации нитратного 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

$$K_1 = \sqrt{(\Delta_{лх'''})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \quad (10)$$

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

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

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{к_1}| \le K_1, \quad (11)$$

процедуру 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.

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

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R . \quad (12)$$

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки 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)

Получение кадмия металлического омедненного

А.1 Дополнительное оборудование и реактивы для получения кадмия металлического омедненного

А.1.1 Источник постоянного тока (выпрямитель) любого типа, позволяющий получить напряжение на ячейке 3 В при величине тока не менее 2 А.

А.1.2 Вольтметр постоянного тока по ГОСТ 8711-93, позволяющий измерить напряжение 3 В.

А.1.3 Амперметр постоянного тока по ГОСТ 8711-93, позволяющий измерить ток от 1 до 2 А.

А.1.4 Сосуд типа СЦ вместимостью 3,0 $дм^3$ или стакан Н исполнения 1, 2 диаметром не менее 150 мм вместимостью 3000 или 5000 $см^3$ по ГОСТ 25336-82.

А.1.5 Свинцовая или кадмиевая пластинка площадью от 80 до 100 $см^2$.

А.1.6 Кадмий в палочках по ТУ 6-09-5434-88, ч. или ч.д.а.

А.1.7 Кадмий сернокислый (кадмия сульфат) по ГОСТ 4456-75, ч.д.а.

А.1.8 Медь (II) сернокислая, 5-водная (меди сульфат) по ГОСТ 4165-78, ч.д.а.

А.2 Приготовление растворов

А.2.1 Раствор сульфата меди

Растворяют 10 г сульфата меди в 500 $см^3$ дистиллированной воды.

А.2.2 Раствор сульфата кадмия

Растворяют 1200 г сульфата кадмия в 3 $дм^3$ дистиллированной воды и доводят pH полученного раствора до 2 по универсальной индикаторной бумаге с помощью концентрированной серной кислоты.

А.2.3 Раствор соляной кислоты, 0,05 моль/$дм^3$

Растворяют 4,4 $см^3$ концентрированной соляной кислоты в 1 $дм^3$ дистиллированной воды.

А.3 Получение электролитического кадмия

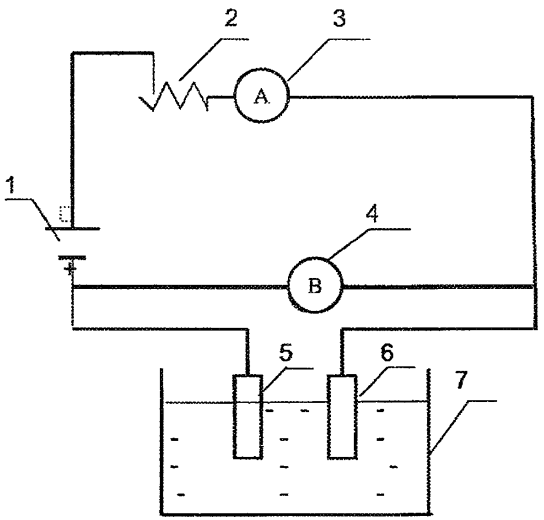
Для проведения электролиза собирают установку по схеме, приведенной на рисунке А.1.

Электролит (раствор сульфата кадмия) помещают в сосуд вместимостью не менее 3000 $см^3$, в качестве которого могут использоваться сосуды цилиндрической формы или стаканы (см. А.1.4). Допустимо использовать аналогичные сосуды (в том числе прямоугольной формы) из полимерного материала (пластмассовые). Высота электролита в сосуде должна быть не

менее 12 см, расстояние между электродами не менее 10 см, напряжение на ячейке устанавливают 3 В при силе тока в цепи от 0,8 до 1,2 А. Сила тока регулируется глубиной погружения кадмиевой палочки. Во избежание замыкания электроды не должны касаться дна и стенок электролизера.

Образующиеся в процессе электролиза кристаллы собирают пластмассовым шпателем непосредственно с катода, не допуская нарастания большого количества кадмия и замыкания цепи. Не следует допускать, чтобы кристаллы скапливались на дне сосуда. Для предотвращения окисления кристаллы кадмия хранят под водой. Дальнейшему измельчению кадмий подвергать не следует.

Вместо свинцовой или кадмиевой пластины в качестве катода можно использовать кадмиевую палочку. В этом случае рекомендуется поставить стеклянную пластину между электродами, так как образующиеся на катоде кристаллы вытягиваются по направлению к аноду. Выход кадмия близок к теоретическому и составляет около 2 г/(А·ч).



1 – источник постоянного тока; 2 – переменное сопротивление; 3 – амперметр; 4 – вольтметр; 5 - анод (кадмиевая палочка, помещенная в мешочек из марли или неплотной ткани); 6 – катод (свинцовая или кадмиевая пластина); 7 – сосуд с раствором сульфата кадмия.

Рисунок А.1 – Схема установки для получения кадмия электролизом

А.4 Омеднение кадмия

Помещают 120 г электролитического кадмия в стакан вместимостью 1000 см^3, промывают 300 см^3 раствора соляной кислоты, 0,05 моль/дм^3, затем дистиллированной водой и заливают 500 см^3 раствора сульфата меди.

Перемешивают до почти полного обесцвечивания раствора сульфата меди (до появления черных мелкодисперсных частиц).

Вместо электролитического кадмия можно использовать также кадмиевые опилки, полученные измельчением кадмиевой палочки грубым напильником или пилой с крупными зубьями. Размер опилок должен быть около 1 мм.

После омеднения кадмий следует тщательно отмыть дистиллированной водой от мелких частиц, не осаждающихся в течение нескольких секунд после интенсивного перемешивания кристаллов омедненного кадмия в стакане с водой.

Хранить омедненный кадмий следует в закрытой склянке под слоем дистиллированной воды, подкисленной соляной кислотой до pH 3.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов нитрата калия для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитратного азота фотометрическим методом АР1-N-NO_3^-, АР2-N-NO_3^- и АР3-N-NO_3^-

Б.1 Назначение и область применения

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

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1-N-NO_3^-	АР2-N-NO_3^-	АР3-N-NO_3^-
Аттестованное значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм^3	250,0	10,00	2,50
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации нитратного азота (P=0,95), мг/дм^3	±0,8	±0,04	±0,02

Б.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Б.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.

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

Б.3.3 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см^3 – 1 шт., 20 см^3 – 1 шт.

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

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

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

Б.3.7 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч. (для эксикатора).

Б.3.8 Склянки из темного стекла для хранения растворов вместимостью 0,25; 0,5 $дм^3$.

Б.3.9 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Б.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

Б.4.1 Калий азотнокислый (нитрат калия) по ГОСТ 4217-77, х.ч. Массовая доля основного вещества не менее 99,8 %.

Б.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Б.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

Б.5.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-N-NO_3^-

Для приготовления аттестованного раствора АР1-N-NO_3^- взвешивают на лабораторных весах в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,451 г нитрата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 110 °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 на колбе и перемешивают. Переносят раствор в склянку из темного стекла с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

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

При отборе навески нитрата калия, отличной от значения 0,451 г, концентрации и погрешности аттестованных растворов рассчитывают по Б.6.

Б.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-N-NO_3^-

Отбирают пипеткой с одной отметкой 20,0 $см^3$ раствора АР1-N-NO_3^- 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 нитратного азота 10,00 мг/$дм^3$.

Б.5.3 Приготовление аттестованного раствора АР3-N-NO_3^-

Отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 $см^3$ раствора АР1-N-NO_3^- 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 нитратного азота 2,50 мг/$дм^3$.

Б.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Б.6.1 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-N-NO_3^-

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

$$C_1 = \frac{m \cdot 14{,}01 \cdot 1000 \cdot 1000}{V \cdot 101{,}1}, \qquad (Б.1)$$

где m – масса навески нитрата калия, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3;

14,01 и 101,1 – молярная масса азота и нитрата калия, соответственно, г/моль;

1000 – коэффициент перевода граммов в миллиграммы, мг/г.

Аттестованное значение массовой концентрации нитратного азота в растворе АР1-N-NO_3^- равно

$$C_1 = \frac{0{,}451 \cdot 14{,}01 \cdot 1000 \cdot 1000}{250 \cdot 101{,}1} = 250{,}0 \text{ мг/дм}^3.$$

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации нитратного азота в аттестованном растворе АР1-N-NO_3^- Δ_1, мг/дм^3, выполняют по формуле

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

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

μ – массовая доля основного вещества (KNO_3) 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 нитратного азота в аттестованном растворе АР1-N-NO_3^- равна

$$\Delta_1 = 250{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{99{,}8}\right)^2 + \left(\frac{0{,}001}{0{,}451}\right)^2 + \left(\frac{0{,}30}{250}\right)^2} = 0{,}8 \text{ мг/дм}^3.$$

Б.6.2 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР2-N-NO_3^-

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

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

где V_1 – объем раствора АР1-N-NO_3^-, отбираемый пипеткой, см^3;
V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

Аттестованное значение массовой концентрации нитратного азота в растворе АР2-N-NO_3^- равно

$$C_2 = \frac{250{,}0 \cdot 20{,}0}{500} = 10{,}00 \text{ мг/дм}^3.$$

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации нитратного азота в аттестованном растворе АР2-N-NO_3^- Δ_2, мг/дм^3, выполняют по формуле

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

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

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

Погрешность установления массовой концентрации нитратного азота в аттестованном растворе АР2-N-NO_3^- равна

$$\Delta_2 = 10{,}00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}8}{250{,}0}\right)^2 + \left(\frac{0{,}06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{500}\right)^2} = 0{,}04 \text{ мг/дм}^3.$$

Б.6.3 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР3-N-NO_3^-

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

$$C_3 = \frac{C_1 \cdot V_3}{V_2}, \qquad (Б.5)$$

где V_3 – объем раствора АР1-N-NO_3^-, отбираемый пипеткой, см^3.

Аттестованное значение массовой концентрации нитратного азота в растворе АР3-N-NO_3^- равно

$$C_3 = \frac{250{,}0 \cdot 5{,}0}{500} = 2{,}50 \text{ мг/дм}^3.$$

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации нитратного азота в аттестованном растворе АР3-N-NO_3^- Δ_3, мг/дм^3, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_3}}{V_3}\right)^2}, \qquad (Б.6)$$

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

Погрешность установления массовой концентрации нитратного азота в аттестованном растворе АР3-N-NO_3^- равна

$$\Delta_3 = 2{,}50 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}8}{250{,}0}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{500}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{5}\right)^2} = 0{,}02 \text{ мг/дм}^3.$$

Б.7 Требования безопасности

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

Б.8 Требования к квалификации исполнителей

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

Б.9 Требования к маркировке

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

Б.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-N-NO_3^- хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

Аттестованный раствор АР2-N-NO_3^- хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 5 сут.

Аттестованный раствор АР3-N-NO_3^- хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 2 сут.

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

Лист регистрации изменений

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

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: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 380.RA.RU.311345–2017

Методика измерений массовой концентрации нитратного азота в водах фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редукторе,

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

и регламентированная РД 52.24.380-2017 Массовая концентрация нитратного азота в водах. Методика измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редукторе на 32 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 30.08.2017.

Приложение
к свидетельству № 380.RA.RU.311345–2017
об аттестации методики измерений массовой концентрации нитратного азота в водах фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редукторе

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

Диапазон измерений массовой концентрации нитратного 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 0,080 включ.	0,001+0,08·X	0,002+0,12·X	0,001+0,20·X	0,004+0,24·X
Св. 0,080 до 0,300 включ.	0,002+0,08·X	0,003+0,11·X	0,001+0,05·X	0,006+0,24·X
Св. 0,300 до 1,25 включ.	0,012·X	0,05·X	0,03·X	0,10·X
Св. 1,25 до 25,0 включ.	0,009·X	0,02·X	0,027·X	0,054·X

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

Диапазон измерений массовой концентрации нитратного 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 разных лабораториях R, мг/дм^3
От 0,010 до 0,080 включ.	0,003+0,22·X	0,006+0,33·X
Св. 0,080 до 0,300 включ.	0,006+0,22·X	0,008+0,31·X
Св. 0,300 до 1,25 включ.	0,033·X	0,14·X
Св. 1,25 до 25,0 включ.	0,025·X	0,06·X

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.380-2017.

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

Дата выдачи свидетельства 30 августа 2017 г.

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

gost.e-ecolog.ru