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 52.24.532–2016

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ОБЩЕГО АЗОТА В ВОДАХ
Методика измерений спектрофотометрическим методом с минерализацией проб в термореакторе

Ростов-на-Дону
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд хим. наук (руководитель разработки), Е.С. Килейнова (ответственный исполнитель), Т.С. Евдокимова, Ю.А. Андреев, канд. хим. наук

3 СОГЛАСОВАН с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 03.10.2016 и Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 06.10.2016

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 06.10.2016

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 25.10.2016 № 491

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ».
Свидетельство об аттестации методики измерений № 532.RA.RU.311345–2015 от 01.10.2015

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.532–2016 от 12.10.2016

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2027 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ – 10 лет

© Росгидромет, 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 ... 4
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства ... 4
4.2 Реактивы и материалы ... 6
5 Метод измерения ... 7
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды ... 7
7 Требования к квалификации операторов ... 8
8 Требования к условиям измерений ... 8
9 Подготовка к выполнению измерений ... 8
9.1 Отбор и хранение проб ... 8
9.2 Приготовление растворов и реактивов ... 9
9.3 Проверка восстановительной способности сульфата гидразина ... 12
9.4 Подготовка посуды ... 13
9.5 Приготовление градуировочных растворов ... 13
9.6 Установление градуировочной зависимости ... 14
9.7 Контроль стабильности градуировочной характеристики ... 15
10 Порядок выполнения измерений ... 16
10.1 Минерализация проб ... 16
10.2 Выполнение измерений фотометрическим методом после восстановления сульфатом гидразина (вариант 1) ... 17
10.3 Выполнение измерений спектрофотометрическим методом (вариант 2) ... 18
11 Обработка результатов измерений ... 19
12 Оформление результатов измерений ... 20
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории ... 21
13.1 Общие положения ... 21
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости ... 21
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб ... 22
13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок ... 23
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости ... 24
Приложение А (обязательное) Перекристаллизация персульфата калия ... 25
Приложение Б (обязательное) Получение деионированной воды ... 26
Приложение В (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованной смеси АС1-N для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации общего азота спектрофотометрическим методом ... 29
Приложение Г (справочное) Примеры градуировочных зависимостей ... 34

Введение

Азот – один из основных биогенных элементов, являющихся незаменимыми составными частями тканей любого живого организма.

В природных водах азот присутствует в виде двух основных групп – азота неорганических соединений и азота, входящего в состав органических веществ. В воде также имеется растворенный молекулярный азот, однако, количество его незначительно.

Неорганические соединения азота – нитриты, нитраты и ионы аммония – присутствуют в водах главным образом в растворенном виде. Органические азотсодержащие вещества в значительной степени могут находиться в виде взвешенных и коллоидных форм. Состав органических соединений азота, присутствующих в водах, весьма разнообразен (простые и сложные белки, аминокислоты, амины, амиды, мочевина и др.).

Содержание общего азота в незагрязненных природных водах зависит от степени трофности водоема. В олиготрофных водоемах концентрация азота составляет от 0,3 до 0,7 мг/дм^3, мезотрофных от 0,7 до 1,3 мг/дм^3, эвтрофных от 0,8 до 2,0 мг/дм^3 и более.

Источниками поступления 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 водоемы 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, т.е. перевод связанного азота в свободное состояние.

Содержание азота в природных водах является одним из показателей санитарного состояния водоема. Значительное повышение концентрации азота приводит к эвтрофированию водного объекта и ухудшению качества воды. Состав и соотношение минеральных и органических форм азота указывает на направление и интенсивность биологических и биохимических процессов, протекающих в водоеме, в том числе процессов самоочищения. Эта информация может быть использована не только для оценки качества воды, но при решении других вопросов, например, в установлении взаимосвязи между процессами жизнедеятельности водных организмов и химическим составом воды.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ОБЩЕГО АЗОТА В ВОДАХ Методика измерений спектрофотометрическим методом с минерализацией проб в термореакторе

Дата введения – 2017–07–10

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации общего азота в пробах природных и очищенных сточных вод спектрофотометрическим методом с минерализацией проб в термореакторе в диапазоне от 0,05 до 3,00 мг/дм^3 (вариант 1) и в диапазоне от 0,05 до 4,00 мг/дм^3 (вариант 2).

1.2 Допускается выполнение измерений в пробах воды с массовой концентрацией общего азота, превышающей 3,00 мг/дм^3 (вариант 1) или 4,00 мг/дм^3 (вариант 2), после соответствующего разбавления пробы водой, не содержащей соединений азота.

1.3 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

РД 52.24.383-2005 Массовая концентрация аммиака и ионов аммония в поверхностных водах суши. Методика измерений фотометрическим методом в виде индофенолового синего

РД 52.24.380-2006 Массовая концентрация нитратов в водах. Методика измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редукторе

РД 52.24.381-2006 Массовая концентрация нитритов в водах. Методика измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса

РД 52.24.518-2008 Массовая концентрация нитритов в водах. Методика измерений фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом

РД 52.24.523-2009 Массовая концентрация нитратов в водах. Методика измерений фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом после восстановления в кадмиевом редукторе

РД 52.24.528-2012 Массовая концентрация нитратов в водах. Методика измерений фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом после восстановления сульфатом гидразина

Примечания

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

2 При пользовании настоящим руководящим документом (рекомендациями) целесообразно проверять действие ссылочных нормативных документов:

- 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;

- нормативных документов Росгидромета и типовых нормативных документов - по РД 52.18.5 и дополнений к нему - ежегодно издаваемым информационным указателям нормативных документов.

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 измере-

ния с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 1 и 2.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией общего азота свыше 3,00 мг/дм^3 по варианту 1 и свыше 4,00 мг/дм^3 по варианту 2 после соответствующего разбавления границы погрешности измерения в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta=(\pm\Delta_1)\cdot\eta, \quad (1)$$

где $\pm\Delta_1$ – погрешность измерения массовой концентрации общего азота в разбавленной пробе;

η – степень разбавления.

Таблица 1 – Диапазон измерений по варианту 1, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации общего 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 погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,05 до 0,50 включ.	0,01 + 0,014 · X	0,01 + 0,031 · X	0,01 + 0,028 · X	0,02 + 0,066 · X
Св. 0,50 до 3,00 включ.		0,046·X	0,073·X	0,14·X

Таблица 2 – Диапазон измерений по варианту 2, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации общего 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 погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,05 до 2,00 включ.	0,01 + 0,003 · X	0,01 + 0,010 · X	0,02 + 0,018 · X	0,03 + 0,023 · X
Св. 2,00 до 4,00 включ.		0,018·X	0,028·X	0,045·X

Предел обнаружения общего азота спектрофотометрическим методом при минерализации проб в термореакторе равен 0,05 мг/дм^3 по варианту 1 и 0,04 мг/дм^3 по варианту 2.

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 Спектрофотометр любого типа для измерений в диапазоне длин волн от 200 до 600 нм и возможностью использования кювет с толщиной поглощающего слоя от 10 до 50 мм (например, ПЭ-5400УФ, Shimadzu UV-1800, Unico 2800, Unico 2802 (s), Unico 2804, СПЕКС ССП-715, СФ-56 и др.) для измерений по вариантам 1 и 2.

4.1.2 Фотометр любого типа для измерений в диапазоне длин волн от 400 до 600 нм и возможностью использования кювет с толщиной поглощающего слоя от 10 до 30 мм (ПЭ-5400 ВИ, ПЭ-5300 ВИ, Unico 2100, Unico 2101, КФК-2, КФК-3, КФК-3-01, и др.) для измерений по варианту 1.

4.1.3 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета не более 0,0002 г.

4.1.4 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 500 г, дискретность отсчета 0,001 г.

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

4.1.6 Термометр по ГОСТ 29224-91 любого типа с диапазоном измерения от 0 °С до 50 °С и ценой деления 0,5 °С для измерений по варианту 1.

4.1.7 Государственный стандартный образец состава водных растворов общего азота ГСО 7193-95/7194-95 (ГСО общего азота).

4.1.8 Государственный стандартный образец состава водных растворов нитрат-ионов ГСО 7258-96 (ГСО нитратного азота) для измерений по варианту 1.

4.1.9 Государственный стандартный образец состава водных растворов нитрит-ионов ГСО 7479-98 (ГСО нитритного азота) для измерений по варианту 1.

4.1.10 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ – 20 шт.; 50 $см^3$ – 1 шт.; 100 $см^3$ – 4 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.,1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.11 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ – 8 шт., 2 $см^3$ – 6 шт., 5 $см^3$ – 3 шт., 10 $см^3$ – 2 шт.

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

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

4.1.14 Пробирки градуированные исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 20 $см^3$ – 20 шт. для измерений по варианту 1.

4.1.15 Пробирки градуированные исполнения 1 (конические) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$ – 5 шт. для измерений по варианту 1.

4.1.16 Реакционные пробирки с навинчивающейся крышкой с наружным диаметром 16 мм (далее – виалы) компании HACH (кат. № LZP065) вместимостью 10 $см^3$ – 50 шт.

4.1.17 Колбы конические типа Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ – 24 шт. для измерений по варианту 1.

4.1.18 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ – 2 шт., 100 $см^3$ – 3 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 400 $см^3$ – 1 шт., 600 $см^3$ – 2 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.19 Стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336-82 СВ-19/9 – 2 шт., СВ-24/10 – 1 шт., СВ-34/12 – 1 шт.

4.1.20 Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 8 шт. для измерений по варианту 2, 56 мм – 8 шт. для измерений по варианту 1.

4.1.21 Склянка с тубусом исполнения 1, 2 или 3 вместимостью 2 или 3 $дм^3$ по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

4.1.22 Колба с тубусом (колба Бунзена) исполнения 1 или 2 вместимостью 500 $см^3$ по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

4.1.23 Воронка фильтрующая с пористой пластиной ВФ-1-40-ПОР 160 ТХС по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

4.1.24 Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

4.1.25 Чашка биологическая (Петри) ЧБН-2 по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

4.1.26 Шпатели пластмассовые – 2 шт.

4.1.27 Стеклянные палочки диаметром 4 мм и длиной 150 мм по ГОСТ 27460-87.

4.1.28 Термореактор лабораторный «Термион» по ТУ 4215-340-20506233-2005 с диапазоном рабочих температур от 50 °С до 150 °С и выше с диаметром отверстий 17 мм или термореактор другого типа с аналогичными характеристиками.

4.1.29 Термостатируемая баня (водяной термостат) любого типа, обеспечивающая температуру (37±1) °С для измерений по варианту 1.

4.1.30 Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью 0,10; 0,25; 0,50 и 1,00 $дм^3$.

4.1.31 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,25 $дм^3$ и 1,0 $дм^3$.

4.1.32 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

4.1.33 Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.

4.1.34 Массивные кольца для фиксации колб диаметром 45 мм для измерений по варианту 1.

4.1.35 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.36 Холодильник бытовой.

4.1.37 Насос вакуумный любого типа.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Карбамид (мочевина) по ГОСТ 6691-77, ч.д.а. и L-лейцин по ТУ 6-09-1170-77, ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Калий надсернокислый (персульфат калия) по ГОСТ 4146-74, ч.д.а.

4.2.3 Калий азотнокислый (нитрат калия) по ГОСТ 4217-77, х.ч. (при отсутствии ГСО нитратного азота) для измерений по варианту 1.

4.2.4 Натрий азотистокислый (нитрит натрия) по ГОСТ 4197-74, х.ч. (при отсутствии ГСО нитритного азота) для измерений по варианту 1.

4.2.5 Гидразин сернокислый (сульфат гидразина) по ГОСТ 5841-74, ч.д.а. для измерений по варианту 1.

4.2.6 N-(1-Нафтил) этилендиамин дигидрохлорид (N-(1- нафтилэтилендиаммоний двухлористый) $C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$, по ТУ 6-09-15-420-80 или импортный, ч.д.а. или ч. для измерений по варианту 1.

4.2.7 Сульфаниламид импортный, ч.д.а. или стрептоцид (сульфаниламид), фармпрепарат по Р 64.228.232 для измерений по варианту 1.

4.2.8 Медь сернокислая, 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, ч.д.а. для измерений по варианту 1.

4.2.9 Ацетон 9-5 ОП-2 по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч. или ацетон по ТУ 2633-018-44493179-98, х.ч. для измерений по варианту 1.

4.2.10 Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456-79, ч.д.а. для измерений по варианту 2.

4.2.11 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.

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

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

4.2.14 Индигокармин, индикатор, импортный.

4.2.15 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.16 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

4.2.17 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

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

4.2.19 Анионит сильноосновной АВ-17-8-чС по ГОСТ 20301-74 или другой, равноценный по характеристикам.

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

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

5 Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации общего азота основано на окислении азотсодержащих соединений персульфатом калия при нагревании в щелочной среде. Азот, содержащийся в органических и неорганических соединениях, в результате реакции превращается в нитраты. Степень превращения органического азота в нитраты в основном составляет от 90 % до 100 %, за исключением соединений, содержащих азогруппы (–N=N–) или гидразогруппы (–N=NH). Степень окисления их до нитратов не превышает 40 %, а остальная часть превращается в свободный азот.

При измерении по варианту 1 нитраты далее восстанавливают сернокислым гидразином с последующим определением образующихся нитритов фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил) этилендиамин дигидрохлоридом. Максимум оптической плотности в спектре полученного интенсивно окрашенного азокрасителя наблюдается при 543 нм.

По варианту 2 после подкисления пробы измеряют собственное поглощение нитратов спектрофотометрическим методом в ультрафиолетовой области спектра при 215 нм.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2-му, 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 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее года и освоившие методику измерений.

8 Требования к условиям измерений

8.1 При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С ..... 22 ± 5;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.) ..... от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более..... 80;
- напряжение в сети, В ..... 220 ± 22;
- частота переменного тока в сети питания, Гц ..... 50±1.

8.2 В помещении, где выполняют измерения массовой концентрации общего азота, запрещается проводить работы, связанные с применением аммиака, щелочных растворов солей аммония и других летучих соединений азота (азотной кислоты и др.).

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения общего азота производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ 31861. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 31861. Пробы отбирают в стеклянную или полиэтиленовую (полипропиленовую) посуду с плотно закрывающейся пробкой вместимостью от 0,1 до 0,25 дм^3, предварительно ополоснув их 3 раза отбираемой водой.

Если требуется определять общий азот растворенный, пробу сразу после отбора фильтруют через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм. Мембранные фильтры перед применением очищают двукратным кипячением в течение 10 мин в 100 см^3 деионированной воды. Чистые фильтры хранят в плотно закрытом бюксе. Первую порцию фильтрата отбрасывают. При необходимости определения валового содержания общего азота отбирают нефильтрованную пробу.

Поскольку соединения азота биохимически неустойчивы, пробу следует анализировать в течение суток. Пробы, законсервированные серной кислотой из расчета 1 см^3 раствора H_2SO_4 (1:1) на 0,25 дм^3 воды, допускается хранить не более 5 сут в холодильнике. Часть этого же раствора серной кислоты, используемой для консервации, должна возвращаться в лабораторию для выполнения холостого опыта.

Для более длительного хранения допустимо замораживание пробы (в пластиковой посуде) на срок не более 6 мес.

9.2 Приготовление растворов и реактивов

9.2.1 Раствор персульфата калия

Растворяют 4,0 г перекристаллизованного персульфата калия в 100 $см^3$ деионированной воды при температуре от 40 °С до 45 °С. Раствор хранят не более 5 сут в темной склянке при комнатной температуре.

Очистка персульфата калия перекристаллизацией приведена в приложении А.

9.2.2 Раствор гидроксида натрия, 1,5 моль/$дм^3$

Растворяют 15 г гидроксида натрия в 250 $см^3$деионированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более месяца.

9.2.3 Деионированная вода

Деионированную воду получают в соответствии с приложением Б.

Примечание – Допускается использовать воду, получаемую с помощью лабораторных систем получения особо чистой воды, если она соответствует критериям по 10.2 и 10.3.

9.2.4 Раствор гидразина сульфата

Взвешивают (0,481±0,001) г сульфата гидразина, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и растворяют в дистиллированной воде. Доводят раствор в колбе до метки и перемешивают. Хранят раствор в склянке темного стекла в течение 1 мес при комнатной температуре.

9.2.5 Раствор меди сернокислой

Взвешивают (0,0392±0,0002) г сульфата меди, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и растворяют в дистиллированной воде. Доводят раствор в колбе до метки и перемешивают. Хранят раствор в течение 1 мес при комнатной температуре.

9.2.6 Каталитическая смесь

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ пипетками приливают 5 $см^3$ раствора сульфата меди и 25 $см^3$ раствора сульфата гидразина, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор хранению не подлежит и готовится в день выполнения анализа.

9.2.7 Раствор N-(1-нафтил)этилендиамин дигидрохлорида

Взвешивают 0,50 г N-(1-нафтил)этилендиамин дигидрохлорида и растворяют его в 500 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в течение 6 мес в склянке темного стекла в холодильнике.

9.2.8 Раствор сульфаниламида, 1 %-ный

Взвешивают 5,0 г сульфаниламида, переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см^3, добавляют 300 см^3 дистиллированной воды и 50 см^3 концентрированной соляной кислоты. После растворения и охлаждения общий объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой. Раствор хранят в течение 6 мес в склянке темного стекла в холодильнике.

9.2.9 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм^3

Растворяют 20 г гидроксида натрия в 500 см^3 дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более месяца.

9.2.10 Раствор гидроксида натрия, 3 моль/дм^3

Растворяют 60 г гидроксида натрия в 500 см^3 дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более 3 мес.

9.2.11 Раствор индигокармина, 0,25%-ный

Взвешивают 0,25 г индигокармина и растворяют его в 100 см^3 водного раствора этилового спирта (50 см^3 этилового спирта смешивают с 50 см^3 дистиллированной воды). Хранят в склянке темного стекла при комнатной температуре не более месяца.

9.2.12 Раствор с массовой концентрацией нитритного азота 0,200 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 см^3 отбирают 3,30 см^3 ГСО нитритного азота с концентрацией нитрит-иона 1,00 мг/см^3 (0,3045 мг/см^3 нитритного азота). Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитритного азота в полученном растворе составляет 10,0 мг/дм^3. Раствор хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 5 сут.

Для приготовления раствора с концентрацией нитритного азота 0,200 мг/дм^3 градуированной пипеткой переносят 2,0 см^3 раствора с кон-

центрацией нитритного азота 10,0 мг/дм^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранению не подлежит, используют в день приготовления.

Примечание – При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованные растворы нитратного и нитритного азота, приготовленные из нитрата калия и нитрита натрия, соответственно по РД 52.24.523-2009 (приложение Б), РД 52.24.528-2012 (приложение А) и РД 52.24.518-2008 (приложение А).

9.2.13 Раствор с массовой концентрацией нитратного азота 0,200 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 см^3 отбирают 4,45 см^3 ГСО нитратного азота с концентрацией нитрат-иона 1,00 мг/см^3 (0,2259 мг/см^3 нитратного азота). Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитратного азота в полученном растворе составляет 10,0 мг/дм^3. Раствор хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 5 сут.

Для приготовления раствора с концентрацией нитратного азота 0,200 мг/дм^3 градуированной пипеткой переносят 2,0 см^3 раствора с концентрацией нитратного азота 10,0 мг/дм^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранению не подлежит, используют в день приготовления.

9.2.14 Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм^3

Растворяют 80 см^3 концентрированной соляной кислоты в 920 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой склянке при комнатной температуре, срок хранения не ограничен.

9.2.15 Раствор соляной кислоты, 2 моль/дм^3

Растворяют 170 см^3 концентрированной соляной кислоты в 830 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой склянке при комнатной температуре, срок хранения не ограничен.

9.2.16 Раствор гидроксиламина, 0,2 %-ный

Растворяют (0,20±0,01) г гидроксиламина гидрохлорида в 100 см^3 раствора соляной кислоты 2 моль/дм^3. Раствор хранят в склянке темного стекла в холодильнике не более 1 мес.

9.3 Проверка восстановительной способности сульфата гидразина

9.3.1 Проверку восстановительной способности требуется проводить при приготовлении нового раствора сульфата гидразина, при освоении методики, а также при получении неудовлетворительных результатов оперативного контроля точности измерений. Для определения степени восстановления нитратов гидразином сравнивают оптическую плотность раствора с концентрацией нитратного азота 0,200 мг/дм^3, полученную по 9.3.2, с оптической плотностью раствора с такой же концентрацией нитритного азота (9.3.3).

9.3.2 Пипеткой с одной отметкой отбирают по две аликвоты раствора нитратного азота (см. 9.2.13) объемом 20 см^3, помещают их в конические колбы вместимостью 50 см^3, добавляют 0,5 см^3 раствора гидроксида натрия, 1 моль/дм^3, перемешивают, добавляют 0,5 см^3 каталитической смеси, надевают массивные кольца для фиксации колб и помещают в водяную баню с температурой (37±1) ºС на (40±5) мин, периодически перемешивая на протяжении всего времени термостатирования (4 раза). Одновременно выполняют холостой опыт, в качестве которого используют 20 см^3 дистиллированной воды. Далее поступают согласно 10.2.4, используя для измерения оптической плотности кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

9.3.3 Отбирают две аликвоты раствора нитритного азота объемом 20 см^3 (см. 9.2.12), помещают их в мерные колбы вместимостью 25 см^3, добавляют 1,0 см^3 раствора сульфаниламида, тщательно перемешивают. Через 5 мин прибавляют 1,0 см^3 раствора N-(1-нафтил)этилендиамин дигидрохлорида, доводят объем раствора до метки на колбе дистиллированной водой и вновь перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 543 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – при 540 нм) относительно дистиллированной воды в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Окраска полученных растворов устойчива не более 2 ч. Одновременно проводят измерение оптической плотности холостого опыта, в качестве которого используют 20 см^3 дистиллированной воды. Измерения повторяют не менее 4 раз и рассчитывают среднее арифметическое значение оптических плотностей.

9.3.4 Степень восстановления нитратов равна $A(NO_3^-)/A(NO_2^-)\cdot 100$, где $A(NO_3^-)$ и $A(NO_2^-)$ – среднее арифметическое значение оптических плотностей растворов нитратного и нитритного азота, соответственно, за вычетом оптической плотности холостого опыта. Оптимальной является степень восстановления, превышающая 85 % (обычно степень восстановления составляет от 87 % до 90 %).

Если получена степень восстановления менее 85 %, следует заменить раствор сульфата гидразина и повторить процедуру, строго соблюдая условия проведения реакции восстановления.

9.4 Подготовка посуды

Для определения общего азота рекомендуется иметь отдельный набор посуды. Посуду для хранения проб, приготовления и хранения растворов, выполнения измерений очищают соляной кислотой (1:1), затем ополаскивают водопроводной и дистиллированной водой. Виалы после использования промывают водопроводной, дистиллированной водой, дважды ополаскивают деионированной водой и высушивают в сушильном шкафу в течение 1,5 ч без пробок. Перед выполнением измерений пробки к виалам дважды ополаскивают деионированной водой.

В случае сильнозагрязненной посуды допускается мытье хромовой смесью, после чего посуда многократно (не менее 10 раз) промывается водопроводной водой, затем концентрированной серной кислотой, после чего ополаскивается водопроводной, а затем дистиллированной водой.

Запрещается использовать для мытья посуды любые синтетические моющие средства.

Перед началом работы следует внимательно осмотреть виалы и пробки к ним. Виалы и пробки, имеющие трещины, сколы и другие дефекты, использовать не следует, поскольку при нагревании герметично закрытых виал в них повышается давление и, при наличии дефектов, виалы или пробки могут лопнуть.

9.5 Приготовление градуировочных растворов

9.5.1 Градуировочный раствор № 1 готовят из ГСО с концентрацией общего азота 0,500 г/дм^3 (0,500 мг/см^3).

Для приготовления градуировочного раствора вскрывают ампулу и переносят ее содержимое в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 2,0 см^3 образца с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 2 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Объем в колбе доводят до метки деионированной водой и перемешивают. Массовая концентрация общего азота в градуировочном растворе составит 10,00 мг/дм^3 (если концентрация общего азота в ГСО не равна точно 0,500 мг/см^3, рассчитывают массовую концентрацию общего азота в градуировочном растворе соответственно концентрации конкретного образца, либо пересчитывают объем ГСО, который необходимо отобрать, чтобы получить раствор с концентрацией общего азота 10,00 мг/дм^3).

Градуировочный раствор № 1 используется в день приготовления и хранению не подлежит.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 см^3 градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки деионированной водой. Массовая концентрация общего азота в градуировочном растворе № 2 составляет 2,00 мг/дм^3.

Градуировочный раствор № 2 используется в день приготовления и хранению не подлежит.

Для приготовления градуировочного раствора № 3 пипеткой с одной отметкой отбирают 5,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки деионированной водой. Массовая концентрация общего азота в градуировочном растворе № 3 составляет 0,50 $мг/дм^3$.

Градуировочный раствор № 3 используется в день приготовления и хранению не подлежит.

9.5.2 При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочного раствора использовать аттестованную смесь, приготовленную из мочевины и L-лейцина. Методика приготовления аттестованной смеси приведена в приложении В.

9.6 Установление градуировочной зависимости

9.6.1 Для установления градуировочных зависимостей при выполнении измерений по варианту 1 в виалы с помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 2 и 5 $см^3$ помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 $см^3$ градуировочного раствора № 3 с массовой концентрацией общего азота 0,50 $мг/дм^3$ и 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 $см^3$ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией общего азота 2,00 $мг/дм^3$, доводят объем пробы в каждой виале до 5 $см^3$ деионированной водой. Для каждого образца выполняют по два параллельных измерения.

Массовая концентрация общего азота в градуировочных образцах составит соответственно 0; 0,050; 0,100; 0,200; 0,300; 0,400; 0,500 $мг/дм^3$ и 0,400; 0,800; 1,20; 1,60; 2,00 $мг/дм^3$. Далее выполняют операции, описанные в 10.1 и 10.2. Оптическую плотность образцов с концентрацией от 0,050 до 0,500 $мг/дм^3$ измеряют относительно дистиллированной воды в кюветах с толщиной поглощающего слоя 30 мм, с концентрацией от 0,400 до 2,00 $мг/дм^3$ – 10мм. Оптическую плотность холостого опыта измеряют в обеих кюветах.

Среднее значение холостого опыта вычитают из оптических плотностей образцов, содержащих азот.

Градуировочную зависимость оптической плотности от массовой концентрации общего азота в образцах рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочные зависимости устанавливают заново при использовании новых партий персульфата калия, N-(1-нафтил)этилендиамин дигидрохлорида, сульфаниламида, сульфата гидразина или замене измерительного прибора, но не реже 1 раза в год.

Примеры градуировочных зависимостей приведены в приложении Г.

9.6.2 Для установления градуировочных зависимостей при выполнении измерений по варианту 2 в виалы с помощью градуированных пи-

петок вместимостью 1, 2 и 5 см^3 помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 градуировочного раствора № 3 с массовой концентрацией общего азота 0,50 мг/дм^3 и 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией общего азота 2,00 мг/дм^3, и доводят объем пробы в каждой виале до 5 см^3 деионированной водой. Для каждого образца выполняют по два параллельных измерения.

Массовая концентрация общего азота в градуировочных образцах составит соответственно 0; 0,050; 0,100; 0,200; 0,300; 0,400; 0,500 мг/дм^3 и 0,400; 0,800; 1,20; 1,60; 2,00 мг/дм^3. Далее выполняют операции, описанные в 10.1 и 10.3. Оптическую плотность образцов с концентрацией от 0,050 до 0,500 мг/дм^3 измеряют относительно дистиллированной воды в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм, с концентрацией от 0,400 до 2,00 мг/дм^3 – 10 мм. Среднее значение холостого опыта вычитают из оптических плотностей образцов, содержащих азот.

Градуировочную зависимость оптической плотности от массовой концентрации общего азота в образцах рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочные зависимости устанавливают заново при использовании новой партии персульфата калия или замене измерительного прибора, но не реже 1 раза в год.

Примеры градуировочных зависимостей приведены в приложении Г.

9.7 Контроль стабильности градуировочной характеристики

9.7.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед анализом серии проб, а также при приготовлении нового раствора персульфата калия (при измерении по вариантам 1 и 2) и раствора сульфата гидразина (при измерении по варианту 1). Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 9.6 (не менее трех).

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

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующих условий

$$\left| X_Г - C_Г \right| \le \sigma_R , \qquad (2)$$

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

$C_Г$ – приписанное значение массовой концентрации общего азота в образце, мг/дм^3;

σ_R – показатель воспроизводимости для концентрации $C_Г$, мг/дм^3 (таблицы 1 и 2).

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (2), устанавливают новую градировочную зависимость.

9.7.2 При выполнении условия (2) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации общего азота в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Минерализация проб

Перед заполнением виал (примерно за 20 мин до установки виал в термореактор) включают термореактор, устанавливают температуру 115 °С и время выдержки (термостатирования) 40 мин согласно инструкции по эксплуатации.

В две виалы с помощью пипетки с одной отметкой помещают по 5,0 $см^3$ пробы анализируемой воды, содержащие не более 0,010 мг азота. При определении валового содержания пробу перед отбором аликвоты тщательно перемешивают в течение 3 мин.

Добавляют к пробе 1,5 $см^3$ раствора персульфата калия и 0,75 $см^3$ раствора гидроксида натрия, 1,5 моль/$дм^3$. Закрывают виалы пробками, перемешивают движением вверх-вниз и помещают в термореактор. После подъёма температуры в термореакторе с виалами до (115±2) ºС проводят минерализацию в течение 40 мин. После этого осторожно вынимают съемную часть (штатив) термореактора с виалами, устанавливают на подставку и охлаждают на воздухе до комнатной температуры.

Одновременно с каждой серией проб проводят холостое определение. Для этого в две виалы помещают по 5 $см^3$ деионированной воды, 1,5 $см^3$ раствора персульфата калия и 0,75 $см^3$ раствора гидроксида натрия, 1,5 моль/$дм^3$.

При анализе вод, сильнозагрязненных органическими веществами (величина химического потребления кислорода более 50 мг/$дм^3$), следует добавить в пробу 2,5 $см^3$ раствора персульфата калия и 1 $см^3$ раствора щелочи. Аналогично выполняют анализ холостой пробы.

10.2 Выполнение измерений фотометрическим методом после восстановления сульфатом гидразина (вариант 1)

10.2.1 После охлаждения виал до комнатной температуры фильтруют содержимое каждой виалы в градуированную пробирку вместимостью 20 $см^3$ через фильтр «белая лента» диаметром 90 мм, помещенный в воронку диаметром 56 мм и предварительно промытый горячей дистиллированной водой. Во избежание потерь 2-3 раза ополаскивают виалу, ее горлышко и пробку, а также фильтр дистиллированной водой.

Доводят содержимое пробирок до 19,0 $см^3$ дистиллированной водой, закрывают пробками и тщательно перемешивают. При необходимости проверки и корректировки величины pH, объем раствора в пробирке доводят до метки 18 $см^3$.

10.2.2 Поскольку окисление проводится в сильнощелочной среде, присутствующие в пробе и мешающие определению металлы выпадают в осадок в виде гидроксидов, вследствие чего pH пробы может существенно измениться. При необходимости корректировки pH (при анализе проб с жесткостью более 15 °Ж) в термореактор устанавливают третью дополнительную пробирку с анализируемой пробой. После окончания процесса минерализации, охлаждения и фильтрования переносят содержимое градуированной пробирки в стакан вместимостью 50 $см^3$. Добавляют 2 капли раствора индигокармина и из пипетки вместимостью 1 $см^3$ по одной капле добавляют раствор гидроксида натрия, 3,0 моль/$дм^3$, до перехода окраски из синей в бирюзовую (зеленовато-голубую), что соответствует pH (12,0±0,1). Измеряют объём добавленного гидроксида натрия. Добавляют измеренный объем раствора гидроксида натрия, 3,0 моль/$дм^3$, в каждую из двух других пробирок с пробой, доводят объём содержимого пробирок до метки 19,0 $см^3$ дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

10.2.3 Содержимое пробирок переносят в коническую колбу вместимостью 50 $см^3$. Ополаскивают пробирки 1,0 $см^3$ дистиллированной воды и присоединяют промывную воду к основной пробе. Добавляют по 0,5 $см^3$ раствора каталитической смеси, перемешивают, надевают кольца для фиксации и помещают в водяную баню с температурой (37±1) °С на (40±5) мин, периодически перемешивая на протяжении всего времени реакции (4 раза).

10.2.4 По истечении указанного времени в колбы вносят по 1,0 $см^3$ ацетона при помощи стеклянной конической пробирки вместимостью 10 $см^3$, тщательно перемешивают и ставят в кристаллизатор с холодной водой (11±2) °С на 2 мин (для охлаждения воды можно использовать лед). После этого в каждую колбу добавляют 1,0 $см^3$ раствора сульфаниламида и тщательно перемешивают. Содержимое конических колб количественно переносят в мерные колбы вместимостью 25 $см^3$, ополаскивая конические колбы 1,0 $см^3$ дистиллированной воды. Не позднее чем через 5 мин после добавления раствора сульфаниламида прибавляют по 1,0 $см^3$ раствора

N-(1-нафтил)этилендиамин дигидрохлорида, доводят объем до метки на колбе дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность каждого из полученных растворов на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 543 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – при 540 нм) относительно дистиллированной воды в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 или 10 мм в зависимости от диапазона измерений. Окраска полученных растворов устойчива в течение 2 ч.

10.2.5 Усредненную оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб. Среднее значение оптической плотности холостого опыта в кюветах с толщиной поглощающего слоя 30 мм не должно превышать 0,2. В противном случае следует дополнительно очистить деионированную воду и/или персульфат калия. Усреднение холостого опыта возможно, если разница оптических плотностей не превышает 25 % относительно средней величины.

10.2.6 Если полученное значение оптической плотности пробы превышает значение таковой для последней точки градуировочной зависимости в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм, то проводят повторное измерение после разбавления пробы деионированной водой. Для разбавления отбирают пипеткой с одной отметкой аликвоту анализируемой пробы воды объемом от 5 до 25 $см^3$ в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ или 100 $см^3$, доводят до метки деионированной водой и перемешивают. Аликвоту для разбавления следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация общего азота в пробе после разбавления находилась в пределах от 0,20 до 2,00 $мг/дм^3$.

10.3 Выполнение измерений спектрофотометрическим методом (вариант 2)

Через (5±1) мин после извлечения виал из термореактора в каждую виалу добавляют по 1 $см^3$ раствора гидроксиламина. После охлаждения до комнатной температуры содержимое каждой виалы количественно переносят в мерные колбы вместимостью 25 $см^3$, ополаскивая 3 раза виалу, ее горлышко и пробку дистиллированной водой. Доводят содержимое колб дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученные растворы фильтруют через фильтр «белая лента» диаметром 55 мм, помещенный в воронку диаметром 36 мм и предварительно промытый горячей дистиллированной водой, в конические колбы вместимостью 25 $см^3$, отбрасывая первые порции фильтрата (около 6 $см^3$).

Измеряют оптическую плотность фильтратов на спектрофотометре в ультрафиолетовой области спектра при длине волны 215 нм в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 или 10 мм относительно дистиллированной воды.

Усредненную оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб. Среднее значение оптической плотности холостого опыта в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм не должно превышать 0,1. В противном случае следует дополнительно очистить деионированную воду и/или персульфат калия. Усреднение холостого опыта возможно, если разница оптических плотностей не превышает 20 % относительно средней величины.

Если полученное значение оптической плотности превышает значение таковой для последней точки градуировочной зависимости в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм, то проводят повторное измерение после разбавления пробы деионированной водой. Для разбавления отбирают пипеткой с одной отметкой аликвоту анализируемой пробы воды объемом от 5 до 25 $см^3$ в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ или 100 $см^3$, доводят до метки деионированной водой и перемешивают. Аликвоту для разбавления следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация общего азота в пробе после разбавления находилась в пределах от 0,50 до 2,00 $мг/дм^3$.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Массовую концентрацию общего азота в анализируемой пробе воды X, $мг/дм^3$, находят по соответствующей градуировочной зависимости.

11.2 Если проводилось измерение массовой концентрации общего азота в разбавленной пробе воды, массовую концентрацию общего азота X, $мг/дм^3$, в исходной анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = X_р \cdot \frac{V_р}{V_а} = X_р \cdot n, \quad (3)$$

где $X_р$ – массовая концентрация общего азота в разбавленной пробе, $мг/дм^3$;

$V_р$ – объем разбавленной пробы, $см^3$;

$V_а$ – объем аликвоты пробы, взятый для разбавления, $см^3$.

11.3 Массовую концентрацию органического азота $X_{АО}$, $мг/дм^3$, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X_{АО} = X - X_{АМ}, \quad (4)$$

где $X_{АМ}$ – массовая концентрация минерального азота, $мг/дм^3$.

Массовую концентрацию минерального азота $X_{АМ}$, $мг/дм^3$, рассчитывают по формуле

$$X_{AM} = X_{N-NO_2} + X_{N-NO_3} + X_{N-NH_4}, \quad (5)$$

где X_{N-NO_2} – массовая концентрация нитритного азота, найденная фотометрическим методом (например, в соответствии с РД 52.24.381 или РД 52.24.518), мг/дм^3;

X_{N-NO_3} – массовая концентрация нитратного азота, найденная фотометрическим методом после восстановления нитратов до нитритов (например, в соответствии РД 52.24.380, РД 52.24.523 или РД 52.24.528), мг/дм^3;

X_{N-NH_4} – массовая концентрация аммонийного азота, найденная фотометрическим методом в виде индофенолового синего по РД 52.24.383 или аналогичным методикам, мг/дм^3.

12 Оформление результатов измерений

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

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P = 0{,}95), \quad (6)$$

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

$\pm\Delta$ – границы характеристик погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации общего азота (таблицы 1 и 2), мг/дм^3.

Погрешность расчета массовой концентрации органического азота Δ_{AO}, мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$\Delta_{AO} = X_{AO} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta}{\overline{X}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{N-NO_2}}{X_{N-NO_2}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{N-NO_3}}{X_{N-NO_3}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{N-NH_4}}{X_{N-NH_4}}\right)^2}, \quad (7)$$

где Δ - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации общего азота $\overline{X}$, мг/дм^3;

Δ_{N-NO_2} – значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации нитритного азота X_{N-NO_2}, мг/дм^3;

Δ_{N-NO_3} – значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации нитратного азота X_{N-NO_3}, мг/дм^3;

Δ_{N-NH_4} – значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации аммонийного азота X_{N-NH_4}, мг/дм^3.

При расчете погрешности следует учитывать показатели, концентрация которых составляет 5 % и более от рассчитанной концентрации органического азота.

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности. Последние не должны содержать более двух значащих цифр.

12.2 Допустимо представлять результат в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta_л \ (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (8)$$

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

12.3 Результаты измерений 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 среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.1.2 Периодичность 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 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют измерения в соответствии с разделом 10.

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

$$r_к = X_{max} - X_{min}, \quad (9)$$

где X_{max}, X_{min} – результаты единичных измерений массовой концентрации общего азота, мг/дм^3.

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

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (10)$$

где σ_r – показатель повторяемости для массовой концентрации, равной X, мг/дм^3 (таблицы 1 и 2).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \leq r_п. \quad (11)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (11) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3{,}6 \cdot \sigma_r$. В случае повторного 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 пробы проводят, если массовая концентрация общего азота в рабочей пробе превышает минимально определяемую концентрацию более, чем в 10 раз. В противном случае оперативный контроль проводят методом добавок согласно 13.4.

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

13.3.3 Результат контрольной процедуры K_{K_1}, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_{K_1} = \overline{X}'' + (\eta - 1) \cdot \overline{X}' - \overline{X} - C, \quad (12)$$

где $\overline{X}''$ – среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений массовой концентрации общего азота в пробе, разбавленной в η раз, с известной добавкой, мг/дм^3;

$\overline{X}'$ – среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений массовой концентрации общего азота в пробе, разбавленной в η раз, мг/дм^3;

С – концентрация добавки, мг/дм^3.

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

$$К_1 = \sqrt{\Delta^2_{л_{X''}} + (\eta - 1)^2 \Delta^2_{л_{X'}} + \Delta^2_{л_X}}, \quad (13)$$

где $\Delta_{л_{X''}}$, $\Delta_{л_{X'}}$ и $\Delta_{л_X}$ – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации общего азота в разбавленной пробе с добавкой, разбавленной пробе, рабочей пробе, мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{л_{X''}}=0{,}84\cdot\Delta_{X''}$, $\Delta_{л_{X'}}=0{,}84\cdot\Delta_{X'}$ и $\Delta_{л_X}=0{,}84\cdot\Delta_X$.

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{K_1}| \le К_1, \quad (14)$$

процедуру анализа 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.

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_{K_2} с нормативом контроля $К_2$.

13.4.2 Результат контрольной процедуры K_{K_2}, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_{K_2} = \overline{X}''' - \overline{X} - C, \quad (15)$$

где $\overline{X}'''$ – среднее значение результатов контрольных измерений массовой концентрации общего азота в пробе с известной добавкой, мг/дм^3.

13.4.3 Норматив контроля погрешности $К_2$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_2 = \sqrt{\Delta^2_{л X''} + \Delta^2_{л X}}, \quad (16)$$

где $\Delta_{л X''}$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации общего азота в пробе с добавкой, мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{л X''} = 0{,}84\,\Delta_{X''}$ и $\Delta_{л X} = 0{,}84 \cdot \Delta_X$.

13.4.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| K_{K_2} | \le K_2, \quad (17)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости R, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

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

где σ_R – показатель воспроизводимости методики, мг/дм^3 (см. таблицы 1 и 2).

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)

Перекристаллизация персульфата калия

В стакане вместимостью 1000 $см^3$, содержащем 350 $см^3$ нагретой до температуры 65 °С деионированной воды, растворяют при перемешивании 70 г персульфата калия. При необходимости быстро фильтруют через неплотный обеззоленный бумажный фильтр. Охлаждают в бане со льдом. Выпавшие кристаллы фильтруют через стеклянный фильтр под вакуумом, промывая несколько раз небольшими порциями охлажденной деионированной воды, и высушивают в вакуум-эксикаторе или обычном эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Высушенный препарат хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла. Срок хранения не ограничен, использование возможно до превышения приведённых в 10.2 и 10.3 значений холостого измерения.

Приложение Б
(обязательное)

Получение деионированной воды

Б.1 Подготовка и регенерация колонки с катионитом

Замачивают 50-60 г сухого катионита на 1-2 сут в насыщенном растворе хлорида натрия в дистиллированной воде (70 г хлорида натрия растворяют в 200 $см^3$ воды). Затем раствор хлорида натрия сливают, промывают катионит 2-3 раза дистиллированной водой и переносят его в колонку вместе с водой так, чтобы не образовалось воздушных пузырьков. Предварительно колонку с открытым краном помещают в стакан с дистиллированной водой и с помощью груши заполняют колонку снизу вверх на одну треть водой, далее колонку быстро поднимают и закрывают кран. В воде между пористой пластиной и краном не должно оставаться воздушного пузыря! Избыток воды при заполнении колонки периодически сливают через кран.

После заполнения пропускают через колонку с катионитом последовательно по 100 $см^3$ раствора соляной кислоты, 1 моль/$дм^3$, дистиллированной воды и раствора гидроксида натрия, 1 моль/$дм^3$, со скоростью 1-2 капли в секунду, повторяя процедуру 8-10 раз. Заканчивают обработку катионита пропусканием 100 $см^3$ раствора соляной кислоты. После чего промывают колонку дистиллированной водой до pH дистиллированной воды по универсальной индикаторной бумаге, пропуская воду с максимально возможной скоростью. Колонка с катионитом пригодна к работе длительное время. В перерыве между использованием колонку хранят герметично закрытой. Катионит должен постоянно находиться под слоем воды.

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

Катионит (как сухой, так и влажный) со временем стареет и теряет ионообменные свойства. Для проверки пригодности катионита готовят раствор хлорида натрия с молярной концентрацией 0,010 моль/$дм^3$, для чего взвешивают 0,0585 г хлорида натрия и растворяют его в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$. Через колонку после первоначальной подготовки или после регенерации пропускают 100 $см^3$ дистиллированной воды со скоростью 1-2 капли в секунду.

Первые 50-60 $см^3$ воды, прошедшей через колонку отбрасывают, следующую порцию объемом 30-40 $см^3$ собирают в стакан вместимостью 50 $см^3$ и измеряют pH катионированной воды. После этого пропускают с той же скоростью приготовленный раствор хлорида натрия, первые 50-60 $см^3$ раствора, прошедшие через колонку отбрасывают, а следующую порцию собирают в стакан и также измеряют pH. За счет замещения ионов натрия в растворе при пропускании через катионит на ионы водорода, pH раствора понижается по сравнению с катионированной дистиллированной водой. Если качество катионита удовлетворительное, разница в величине pH должна составлять 2,5-3 единицы.

Б.2 Подготовка и регенерация колонки с анионитом

Замачивают 50-60 г сухого анионита на 1-2 сут. в насыщенном растворе хлорида натрия в дистиллированной воде (70 г хлорида натрия растворяют в 200 $см^3$ воды). Затем раствор хлорида натрия сливают, промывают анионит 2-3 раза дистиллированной водой и переносят его в колонку вместе с водой так, чтобы не образовалось воздушных пузырьков. Предварительно колонку с открытым краном помещают в стакан с дистиллированной водой и с помощью груши заполняют колонку снизу вверх на одну треть водой, далее колонку быстро поднимают и закрывают кран. В воде между пористой пластиной и краном не должно оставаться воздушного пузыря! Избыток воды при заполнении колонки периодически сливают через кран.

После этого через колонку с анионитом пропускают последовательно по 100 $см^3$ раствора гидроксида натрия, 1моль/$дм^3$, дистиллированной воды, раствора соляной кислоты, 1моль/$дм^3$, и вновь дистиллированной воды. Скорость пропускания растворов примерно 1-2 капли в секунду. Цикл обработки анионита повторяют 8-10 раз. Заканчивают обработку анионита раствором гидроксида натрия, 1моль/$дм^3$, и промывают дистиллированной водой до pH дистиллированной воды по универсальной бумаге.

Регенерацию анионита осуществляют, пропуская через колонку 100 $см^3$ раствора гидроксида натрия, 1 моль/$дм^3$, и затем промывая ее дистиллированной водой.

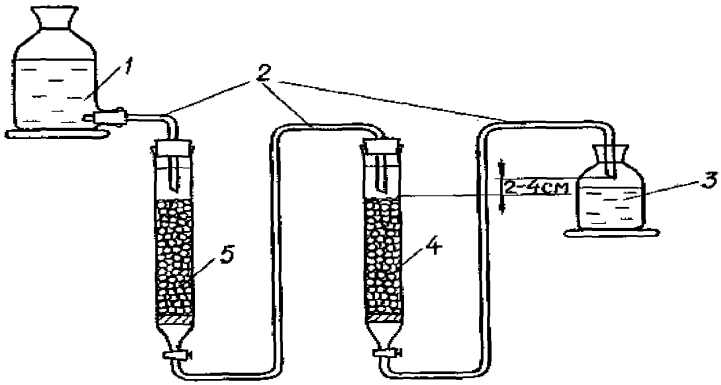
Пригодность анионита проверяют с помощью раствора хлорида натрия с молярной концентрацией 0,010 моль/$дм^3$ по процедуре, описанной в Б.1. За счет замещения ионов хлора в растворе при пропускании через анионит на гидроксид-ионы, pH раствора повышается по сравнению с анионированной дистиллированной водой. Если качество анионита удовлетворительное, разница в величине pH должна составлять 2,5-3 единицы.

Б.3 Получение деионированной воды

Для получения деионированной воды собирают установку, схема которой изображена на рисунке Б.1.

Дистиллированную воду пропускают через колонку с анионитом, а затем через колонку с катионитом со скоростью 1-2 капли в секунду.

Качество подготовленной воды проверяют по значению оптической плотности холостого опыта, который выполняется с деионированной водой при установлении градуировочной зависимости (величина оптической плотности должна быть не более 0,2 в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 мм для измерений по варианту 1 и не более 0,1 в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм для измерений по варианту 2).



1 – склянка с дистиллированной водой; 2 – пластиковые соединительные трубки; 3 – склянка с деионированной водой; 4 – колонка с катионитом; 5 – колонка с анионитом.

Рисунок Б.1 – Схема установки для получения деионированной воды

Приложение В
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованной смеси АС1-N для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации общего азота спектрофотометрическим методом

В.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованной смеси мочевины и L-лейцина, предназначенной для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации общего азота в природных и очищенных сточных водах спектрофотометрическим методом с минерализацией проб в термореакторе.

В.2 Метрологические характеристики

В.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации общего азота в аттестованной смеси составляет 10,00 мг/дм^3.

В.2.2 Абсолютная величина погрешности аттестованного значения массовой концентрации общего азота в аттестованной смеси с вероятностью 0,95 не превышает 0,23 мг/дм^3.

В.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета не более 0,0002 г.

В.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см^3 – 4 шт.

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

В.3.4 Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 1,2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 5 см^3 – 1 шт.

В.3.5 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

В.3.6 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 2 шт.

В.3.7 Шпатели пластмассовые – 2 шт.

В.3.8 Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

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

В.3.10 Склянки из темного стекла с пришлифованными или плотными пластиковыми пробками для хранения растворов вместимостью 0,1 дм^3 – 3 шт.

В.3.11 Промывалка.

В.3.12 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

В.3.13 Холодильник бытовой.

В.4 Исходные компоненты аттестованной смеси

В.4.1 Карбамид (мочевина) $(NH_2)_2CO$, ч.д.а. по ГОСТ 6691-77.

В.4.2 L-лейцин $C_6H_{13}O_2N$, ч. по ТУ 6-09-1170-77.

В.4.3 Вода деионированная (см. приложение Б).

В.4.4 Натрия гидроокись (гидроксид натрия), х.ч. (допустимо ч.д.а.) по ГОСТ 4328-77.

В.5 Процедура приготовления аттестованной смеси

В.5.1 Приготовление основного раствора мочевины с массовой концентрацией общего азота 500,0 мг/дм^3

Для приготовления раствора взвешивают на лабораторных весах в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,107 г мочевины, предварительно высушенной в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 1 ч и охлажденной в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в деионированной 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 общего азота 500,0 мг/дм^3.

В.5.2 Приготовление промежуточного раствора мочевины с массовой концентрацией общего азота 100,0 мг/дм^3

Отбирают пипеткой с одной отметкой 20,0 см^3 основного раствора мочевины с массовой концентрацией общего азота 500,0 мг/дм^3 и переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Объем раствора доводят до метки на колбе деионированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию общего азота 100,0 мг/дм^3.

В.5.3 Приготовление раствора L-лейцина с массовой концентрацией общего азота 100,0 мг/дм^3

Для приготовления раствора взвешивают на лабораторных весах в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,0935-0,0939 г L-лейцина. В бюкс добавляют 5 см^3 деионированной воды, 0,30 г гидроксида натрия. Растворив навеску лейцина, количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объём раствора деионированной водой до метки на колбе и перемешивают. Переносят раствор в склянку из темного стекла с пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию общего азота 100,0 мг/дм^3.

В.5.4 Приготовление аттестованной смеси АС1-N

Отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см^3 промежуточного раствора мочевины с массовой концентрацией общего азота 100,0 мг/дм^3 и 5,0 см^3 раствора L-лейцина с массовой концентрацией общего азота 100,0 мг/дм^3, переносят их в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Объем раствора доводят до метки на колбе деионированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию общего азота 10,00 мг/дм^3.

В.6 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора

В.6.1 Расчет метрологических характеристик основного раствора мочевины с массовой концентрацией общего азота 500,0 мг/дм^3

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

$$C_1 = \frac{m_1 \cdot 2 \cdot 14{,}01 \cdot 1000 \cdot 1000}{60{,}06 \cdot V}, \qquad (В.1)$$

где m_1 – масса навески мочевины, г;

14,01 и 60,06 – масса молей азота и мочевины, соответственно, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см^3.

Расчет погрешности приготовления основного раствора мочевины Δ_1, мг/дм^3, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta\mu_1}{\mu_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_1}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (В.2)$$

где $\Delta\mu_1$ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ_1 – массовая доля основного вещества (мочевины) в реактиве, приписанная реактиву квалификации «ч.д.а.», %;

Δm_1 – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

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

Погрешность приготовления основного раствора мочевины равна:

$$\Delta_1 = 500 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}001}{0{,}107}\right)^2 + \left(\frac{0{,}20}{100}\right)^2} = 4{,}9 \text{ мг/дм}^3.$$

В.6.2 Расчет метрологических характеристик промежуточного раствора мочевины с массовой концентрацией общего азота 100 мг/дм^3

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

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

где V_1 – объем основного раствора мочевины, отбираемый пипеткой, см^3;

Расчет погрешности приготовления промежуточного раствора мочевины Δ_2, мг/дм^3, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (В.4)$$

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

Погрешность приготовления промежуточного раствора мочевины равна

$$\Delta_2 = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{4,9}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 1,0 \text{ мг/дм}^3.$$

В.6.3 Расчет метрологических характеристик раствора L-лейцина с массовой концентрацией общего азота 100 мг/дм^3

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

$$C_3 = \frac{m_2 \cdot 14,01 \cdot 1000 \cdot 1000}{131,17 \cdot V}, \quad (В.5)$$

где m_2 – масса навески L-лейцина, г.
14,01 и 131,17 – масса молей азота и L-лейцина, соответственно, г/моль.

Расчет погрешности приготовления раствора L-лейцина Δ_3, мг/дм^3, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta\mu_2}{\mu_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_2}{m_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (В.6)$$

где $\Delta\mu_2$ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества (L-лейцина) в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ_2 – массовая доля основного вещества (L-лейцина) в реактиве, приписанная реактиву квалификации «ч.», %;

Δm_2 – предельная возможная погрешность взвешивания, г.

Погрешность приготовления раствора L-лейцина равна:

$$\Delta_3 = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{0,0937}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2} = 1,8 \text{ мг/дм}^3.$$

В.6.4 Расчет метрологических характеристик аттестованной смеси АС1-N с массовой концентрацией общего азота 10,0 мг/дм^3

Аттестованное значение массовой концентрации общего азота C_4, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_4 = \frac{C_2 \cdot V_2 + C_3 \cdot V_2}{V}, \qquad (В.7)$$

где V_2 – объемы растворов мочевины и L-лейцина, отбираемых пипеткой, см^3;

Расчет погрешности приготовления аттестованной смеси АС1-N Δ_4, мг/дм^3, выполняют по формуле

$$\Delta_4 = C_4 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_3}{C_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2}, \qquad (В.8)$$

где Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения объема V_2 от номинального значения, см^3.

Погрешность приготовления аттестованной смеси АС1-N равна

$$\Delta_4 = 10{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{1{,}0}{100}\right)^2 + \left(\frac{1{,}8}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{0{,}03}{5}\right)^2} = 0{,}23 \text{ мг/дм}^3.$$

В.7 Требования безопасности

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

В.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованную смесь может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку.

В.9 Требования к маркировке

На склянки должны быть наклеены этикетки с указанием раствора, массовой концентрации общего азота, погрешности ее установления и даты приготовления.

В.10 Условия хранения

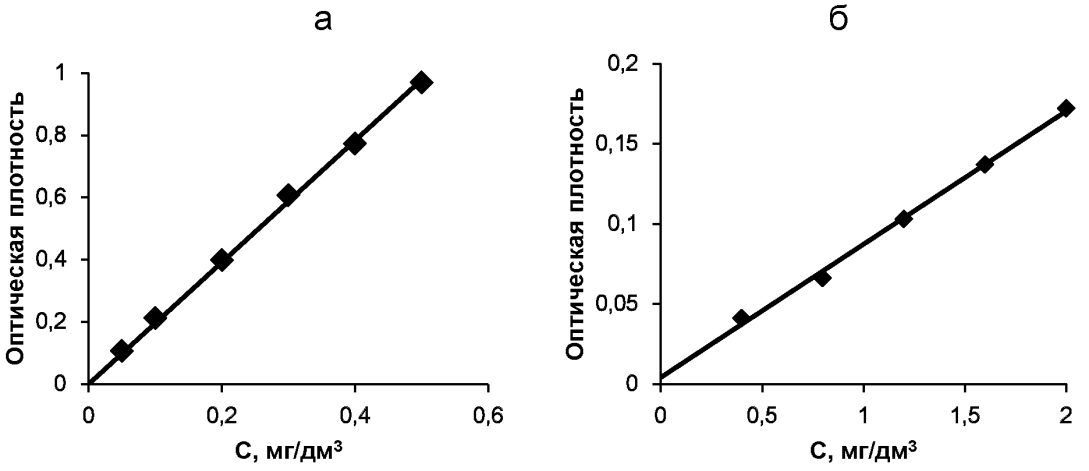
В.10.1 Аттестованная смесь АС1-N хранению не подлежит.

В.10.2 Основной раствор мочевины следует хранить в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

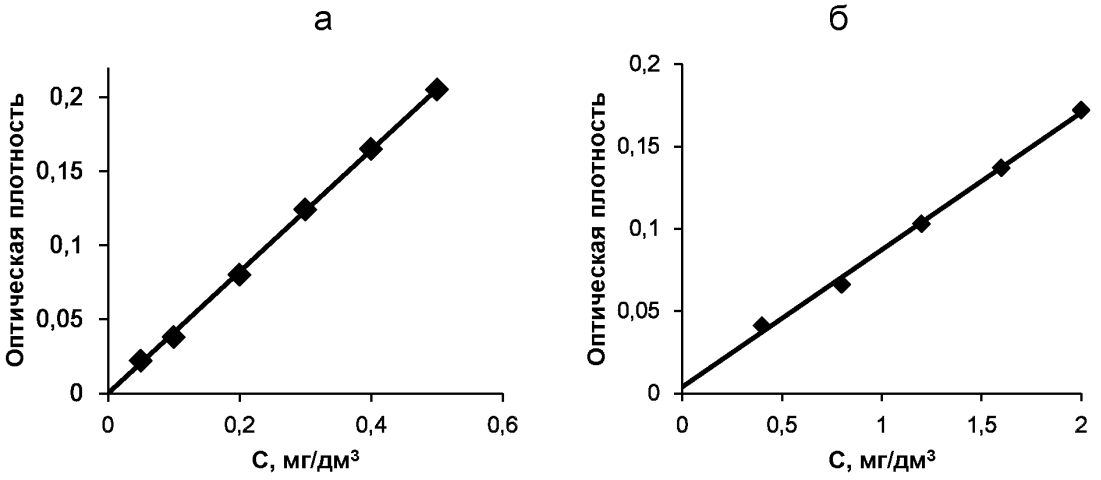
В.10.3 Промежуточный раствор мочевины и раствор L-лейцина следует хранить в плотно закрытых склянках в холодильнике не более 1 мес.

Приложение Г
(справочное)

Примеры градуировочных зависимостей



а – длина кюветы 30 мм; б – длина кюветы 10 мм
Рисунок Г.1 – Градуировочные зависимости для определения общего азота по варианту 1



а – длина кюветы 50 мм; б – длина кюветы 10 мм
Рисунок Г.2 – Градуировочные зависимости для определения общего азота по варианту 2

gost.e-ecolog.ru