МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.530–2016

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АММОНИЙНОГО АЗОТА В ВОДАХ
Методика измерений фотометрическим методом в виде производных индофенола с салицилатным реагентом

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), Н.С. Тамбиева (ответственный исполнитель), Е.С. Килейнова, 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 10.11.2016

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 11.11.2016

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 06.12.2016 № 560

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ»
Свидетельство об аттестации методики измерений № 530.01.00175-2015 от 07.08.2015

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 21.11.2016 за номером РД 52.24.530−2016

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 ... 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства ... 3
4.2 Реактивы и материалы ... 5
5 Метод измерения ... 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды ... 6
7 Требования к квалификации операторов ... 6
8 Требования к условиям измерений ... 7
9 Подготовка к выполнению измерений ... 7
9.1 Отбор и хранение проб ... 7
9.2 Приготовление растворов и реактивов ... 8
9.3 Подготовка посуды ... 12
9.4 Приготовление градуировочных растворов ... 13
9.5 Установление градуировочных зависимостей ... 13
9.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики ... 14
10 Порядок выполнения измерений ... 15
11 Обработка результатов измерений ... 16
12 Оформление результатов измерений ... 17
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории ... 19
13.1 Общие положения ... 19
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости ... 19
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок ... 20
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости ... 21
Приложение А (обязательное) Получение концентрированного раствора активного хлора ... 22
Приложение Б (обязательное) Подготовка и регенерация колонки с катионитом ... 25
Приложение В (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов хлорида аммония для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации аммонийного азота фотометрическим методом АР1-N-NH_4^+, АР2-N-NH_4^+, АР3-N-NH_4^+ ... 26

Введение

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

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

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

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

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

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

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АММОНИЙНОГО АЗОТА В ВОДАХ Методика измерений фотометрическим методом в виде производных индофенола с салицилатным реагентом

Дата введения – 2017–07–10

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации аммонийного азота в пробах природных и очищенных сточных вод любой минерализации в диапазоне от 0,020 до 1,00 мг/дм^3 фотометрическим методом в виде производных индофенола с салицилатным реагентом.

1.2 Допускается выполнение измерений в пробах с массовой концентрацией аммонийного азота, превышающей 1,00 мг/дм^3, при разбавлении пробы безаммиачной водой таким образом, чтобы его концентрация в разбавленной пробе находилась в пределах диапазона, указанного в 1.1.

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 Рекомендация. 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, В.3 и В.4.

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 измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

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

Диапазон измерения массовых концентраций аммонийного азота X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,020 до 0,100 включ.	0,001 + 0,003 · X	0,002	0,002	0,007
Св. 0,100 до 1,00 включ.		0,019·X	0,023·X	0,043·X

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

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

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации аммонийного азота в разбавленной пробе, рассчитанной по зависимости, приведенной в таблице 1;

η – степень разбавления.

Предел обнаружения аммонийного азота 0,006 мг/дм^3.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;

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

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

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, КФК-2, КФК-3-01, СФ-46, СФ-56, ПЭ-5400, Unico 1200 и др.)

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

4.1.3 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 500 г, дискретность отсчета 0,001 г, максимальная нагрузка не более 1500 г, дискретность отсчета 0,01 г.

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

4.1.5 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов аммония ГСО 7259-96 (далее – ГСО).

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

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

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

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

4.1.10 Бюретка 2-го класса точности исполнения 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью 25 см^3 – 1 шт.

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

4.1.12 Мензурка по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 $см^3$- 1 шт.

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

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

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

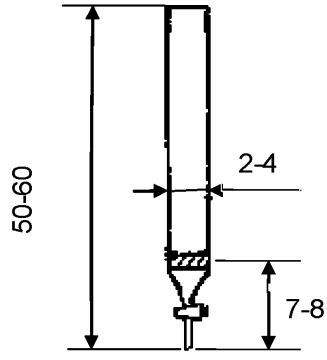
4.1.16 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 6 шт.

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

4.1.18 Колба круглодонная с отводом типа КП или КРП исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 $см^3$.

4.1.19 Склянки для промывания газов типа СН исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 $см^3$ – 2 шт., 200 $см^3$ – 1 шт.

4.1.20 Колонка стеклянная с краном и пористой пластиной высотой 50-60 см, диаметром 2-4 см (см. рисунок 1) или бюретка с прямым краном вместимостью 50 $см^3$ с прокладкой из стеклоткани или стекловаты исполнения 1 по ГОСТ 29251-91 – 1 шт.



Размеры даны в сантиметрах

Рисунок 1 – Колонка

4.1.21 Пестик № 1 по ГОСТ 9147-80 диаметром 22 мм и высотой 90 мм.

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

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

4.1.24 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.25 Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева 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 Аммоний хлористый (хлорид аммония), х.ч. по ГОСТ 3773-72, (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Натрий салициловокислый (салицилат натрия) $NaC_7H_5O_3$, ч. по ГОСТ 17628-72, или салициловокислый калий $KC_7H_5O_3$, ч. по ТУ 6-09-05-77-74, или салициловая кислота $C_7H_6O_3$, ч.д.а., фармацевтическая или импортная,

4.2.3 Натрий пентацианонитрозилферрат (II) 2-водный (нитропруссид натрия) $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$, ч.д.а. по ТУ 6-094224-76.

4.2.4 Натрий лимоннокислый 5,5-водный (цитрат натрия) $Na_3C_6H_5O_7\cdot 5H_2O$, ч.д.а. по ГОСТ 22280-76.

4.2.5 Дихлоризоцианурат натрия, имп. или таблетки «Жавель Солид» фирмы «JASOL» или таблетки «Хлоритэкс» фирмы «Маркопул кемиклс» или таблетки «Жавельон/НовелтиХлор» фирмы «Етс. Линосье» или калий марганцовокислый (перманганат калия), ч.д.а.по ГОСТ 20490-75.

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

4.2.7 Калий двухромовокислый (дихромат калия), х.ч. по ГОСТ 4220-75, или калий двухромовокислый, стандарт-титр 0,1 моль/дм^3 количества вещества эквивалента (далее – КВЭ) по ТУ 6-09-2540-72.

4.2.8 Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) 5-водный, ч.д.а. по ГОСТ 27068-86 или натрий серноватистокислый, стандарт-титр 0,1 моль/дм^3 КВЭ по ТУ 6-09-2540-72.

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

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

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

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

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

4.2.14 Кислота уксусная, ч.д.а. по ГОСТ 61-75.

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

4.2.16 Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

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

4.2.18 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.19 Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

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

4.2.21 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 измерения массовой концентрации аммонийного азота фотометрическим методом основано на образовании синего красителя при взаимодействии аммиака и ионов аммония в щелочной среде с хлором и салицилат-ионом в присутствии нитропруссида натрия и фотометрическом измерении оптической плотности окрашенных растворов при 680 нм. Оптимальное значение pH в фотометрируемой пробе должно быть 11,8±0,2. В отсутствие аммонийного азота проба приобретает соломенно-желтый цвет. В присутствии аммонийного азота в зависимости от его концентрации за счет наложения окрасок визуально цвет растворов изменяется от зеленовато-желтого до сине-зеленого.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений массовой концентрации аммонийного азота соблюдают следующие требования:

- соблюдают требования безопасности, установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах;
- по степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2-му, 3-му и 4-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007;
- содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005;
- получение гипохлорита, а также концентрированного раствора активного хлора из препаратов на основе дихлоризоцианурата натрия необходимо проводить в вытяжном шкафу;
- 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,

имеющие стаж работы в лаборатории не менее полугода, и освоившие методику анализа.

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 аммонийного азота, запрещается проводить работы, связанные с применением аммиака и щелочных растворов солей аммония.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

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

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

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

9.2 Приготовление растворов и реактивов

9.2.1 Салицилатный реагент

9.2.1.1 Взвешивают (119,0±0,5) г цитрата натрия, (26,7±0,1) г салицилата натрия и 0,48 г нитропруссида натрия, помещают их в мерную колбу вместимостью 500 см^3, приливают 300 см^3 безаммиачной воды, растворяют в течение 3 мин тщательно перемешивая круговыми движениями. Допустимо вместо салицилата натрия использовать (29,4±0,1) г салицилата калия или (23,0±0,1) г салициловой кислоты. Если для приготовления реагента использовали салициловую кислоту, добавляют в колбу дополнительно 6,7 г гидроксида натрия и перемешивают. Затем порциями трижды приливают около 50 см^3 безаммиачной воды, перемешивают и дают постоять около 10 мин после добавления каждой порции. После этого доводят раствор до метки, закрывают пробкой и перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз, до полного растворения (чем ниже температура, тем медленнее происходит растворение). Получают прозрачный раствор светло-коричнего цвета с pH 8,0±0,2.

Раствор хранят в темной склянке в холодильнике, не более 2 нед.

9.2.1.2 Салицилатный реагент для компенсации мутности готовится аналогично, но без добавления нитропруссида натрия.

9.2.2 Раствор дихромата калия с молярной концентрацией количества вещества эквивалента 0,1000 моль/дм^3

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

Для приготовления раствора из навески на весах высокого класса точности взвешивают с точностью до четвертого знака после запятой 4,904 г дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$), предварительно высушенного в сушильном шкафу при 105 °С не менее 2 ч. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до метки и перемешивают.

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

9.2.3 Раствор тиосульфата натрия с молярной концентрацией количества вещества эквивалента 0,1 моль/дм^3

Растворяют 25 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в 1 дм^3 дистиллированной воды, которую предварительно кипятят в течение 30 мин и охлаждают до комнатной температуры. При использовании стандарт-титра последний растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью

1000 см^3 согласно инструкции по применению, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Для консервации добавляют 3 см^3 хлороформа. Раствор используют не ранее, чем через 5 сут после приготовления. Хранят раствор в склянке из темного стекла. Точную концентрацию раствора тиосульфата натрия устанавливают в соответствии с 9.2.7 не реже одного раза в месяц.

9.2.4 Раствор йодида калия, 10 %-ный

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

9.2.5 Раствор соляной кислоты, 2:1

Две части (по объему) концентрированной соляной кислоты смешивают с одной частью дистиллированной воды. Срок годности раствора не ограничен.

9.2.6 Раствор крахмала, 0,5 %-ный

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

9.2.7 Установление точной концентрации раствора тиосульфата натрия

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 приливают около 70 см^3 дистиллированной воды, добавляют с помощью пипетки с одной отметкой 10,0 см^3 раствора дихромата калия, приливают мерным цилиндром 10 см^3 раствора йодида калия и 10 см^3 раствора соляной кислоты (2:1). Закрывают колбу пробкой, перемешивают и выдерживают в течение 5 мин в темном месте. Затем титруют пробу раствором тиосульфата натрия до слабо-желтой окраски, добавляют 1 см^3 раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски. Одновременно выполняют титрование холостой пробы.

Титрование повторяют и при расхождении в объемах титранта менее 0,1 см^3 за результат принимают среднее арифметическое. Рассчитывают молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия C_T, моль/дм^3 по формуле

$$C_T = \frac{10{,}0 \cdot 0{,}1000}{V_x - V_o}, \quad (2)$$

где 10,0 – объем раствора дихромата калия, см^3;

0,1000 – молярная концентрация раствора дихромата калия, моль/дм^3;

V_x – объем раствора тиосульфата, пошедший на титрование раствора дихромата калия, см^3;

V_o – объем раствора тиосульфата, пошедший на титрование холостой пробы, см^3.

9.2.8 Раствор уксусной кислоты, 2 моль/дм^3

Растворяют 60 см^3 уксусной кислоты в 440 см^3 дистиллированной воды. Срок годности раствора не ограничен.

9.2.9 Концентрированный раствор активного хлора

Получение концентрированного раствора активного хлора приведено в приложении А. Определение массовой концентрации активного хлора в концентрированном растворе приведено в 9.2.10.

9.2.10 Определение массовой концентрации активного хлора в концентрированном растворе

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 добавляют 80-90 см^3 дистиллированной воды, приливают пипеткой 2,0 см^3 концентрированного раствора активного хлора, 5 см^3 раствора иодида калия и 10 см^3 раствора уксусной кислоты.

Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия, 0,1 моль/дм^3 количества вещества эквивалента, до бледно-желтой окраски, затем добавляют 1 см^3 раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора. Одновременно выполняют титрование холостой пробы.

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

Определение повторяют и при отсутствии расхождения в объемах титранта более 0,1 см^3 за результат принимают среднее арифметическое. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, расхождение между которыми не превышает 0,1 см^3. Массовую концентрацию активного хлора в растворе C_{ax}, мг/см^3, вычисляют по формуле

$$C_{ax} = \frac{Э \cdot C_T (V_T - V_0) \cdot 1000}{V_{ax} \cdot 1000} = \frac{Э \cdot C_T (V_T - V_0)}{V_{ax}} \quad (3)$$

где Э – молярная масса количества вещества эквивалента активного хлора, равная 35,45 г/моль;

$C_т$ – молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3 КВЭ;

$V_т$ – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование раствора активного хлора, см^3;

V_o – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование холостой пробы, см^3;

$V_{ах}$ – объем аликвоты раствора активного хлора, взятый для титрования, см^3;

1000 – множитель для перевода грамма в миллиграммы и дециметра кубического в сантиметры кубические.

9.2.11 Рабочий раствор активного хлора

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

$$V_{рах} = \frac{2{,}0 \cdot 50}{C_{ах}}, \quad (4)$$

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

Раствор используют в течение рабочего дня.

9.2.12 Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм^3

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

9.2.13 Раствор соляной кислоты, 1 %-ный

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

9.2.14 Раствор серной кислоты, 1:1

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

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

Растворяют 3,2 г гидроксида натрия в 200 см^3 безаммиачной воды. Раствор устойчив не более 3 мес при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

9.2.16 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм^3

Растворяют 40 г гидроксида натрия в 1 дм^3 дистиллированной воды. Раствор устойчив не более 6 мес при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

9.2.17 Раствор гидроксида натрия, 2 моль/дм^3

Растворяют 8 г гидроксида натрия в 100 см^3 безаммиачной воды. Раствор используют в течение 1 нед при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

9.2.18 Раствор гидроксида натрия, 6 моль/дм^3

Растворяют 48 г гидроксида натрия в 200 см^3 безаммиачной воды. При хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде срок годности не ограничен.

9.2.19 Подготовка колонки с катионитом в H^+- форме

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

9.2.20 Получение безаммиачной воды

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

9.3 Подготовка посуды

Посуду, используемую для приготовления растворов, перед применением дважды ополаскивают безаммиачной водой. Колбы вместимостью 50 см^3, используемые для выполнения измерений перед применением тщательно ополаскивают 3 раза безаммиачной водой или прогревают в течение 1,5 ч в сушильном шкафу при температуре от 105 °С до 110 °С. Прогревание является наиболее эффективным способом удаления следов аммиака с поверхности посуды.

9.4 Приготовление градуировочных растворов

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

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. Отбирают 2,60 см^3 образца с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Доводят объем в колбе до метки безаммиачной водой и перемешивают. Массовая концентрация аммонийного азота в градуировочном растворе № 1 составляет 20,2 мг/дм^3 (если концентрация ионов аммония в ГСО не равна точно 1,00 мг/см^3, рассчитывают массовую концентрацию аммонийного азота в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца). Раствор хранят не более 5 сут при комнатной температуре и до 10 сут в холодильнике.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 20 см^3 градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки безаммиачной водой. Массовая концентрация аммонийного азота в градуировочном растворе № 2 составляет 4,04 мг/дм^3. Раствор хранят не более суток.

9.4.2 При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочных растворов использовать аттестованные растворы аммонийного азота, приготовленные из хлорида аммония. Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложении В.

9.5 Установление градуировочных зависимостей

9.5.1 Для установления градуировочной зависимости в диапазоне массовых концентраций аммонийного азота от 0,020 до 0,200 мг/дм^3 в мерные колбы вместимостью 100 см^3 градуированными пипетками вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 см^3 приливают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 градуировочного раствора № 2, затем доводят растворы до метки безаммиачной водой и перемешивают. Массовая концентрация аммонийного азота в полученных образцах составит соответственно 0; 0,020; 0,040; 0,081; 0,121; 0,162; 0,202 мг/дм^3. Отбирают цилиндром вместимостью 25 см^3 дважды по 25 см^3 каждого из полученных образцов, помещают их в конические колбы вместимостью 50 см^3 с притертой стеклянной или пластиковой пробкой и проводят определение аммонийного азота в соответствии с разделом 10. Оптическую плотность измеряют в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм относительно дистиллированной воды.

9.5.2 Для установления градуировочной зависимости в диапазоне массовых концентраций аммонийного азота от 0,200 до 1,00 мг/дм^3 в мерные колбы вместимостью 100 см^3 приливают градуированной пипеткой 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 градуировочного раствора № 1, доводят растворы до метки безаммиачной водой и перемешивают. Массовая

концентрация аммонийного азота в полученных образцах составит соответственно 0; 0,202; 0,404; 0,606; 0,808; 1,01 мг/дм^3. Отбирают цилиндром вместимостью 25 см^3 дважды по 25 см^3 каждого из полученных образцов, помещают их в конические колбы вместимостью 50 см^3 с притертой стеклянной или пластиковой пробкой и проводят определение аммонийного азота в соответствии с разделом 10. Оптическую плотность измеряют в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм относительно дистиллированной воды.

9.5.3 Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из усредненной оптической плотности растворов, содержащих добавки аммонийного азота. Градуировочные зависимости оптической плотности образцов от массовой концентрации аммонийного азота для каждого из диапазонов измерений рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочные зависимости устанавливают при использовании новых партий салицилата натрия или калия (или салициловой кислоты) и цитрата натрия, а также при замене измерительного прибора, но не реже 1 раза в год.

9.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

Допускается проводить контроль стабильности одной градуировочной зависимости, если другая зависимость не будет использована для расчета результатов измерений концентрации аммонийного азота в течение контролируемого периода. Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении условия

$$|X_Г - C_Г| \le \sigma_R , \qquad (5)$$

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

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

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

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов,

предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (5), устанавливают новую градуировочную зависимость.

9.6.2 При выполнении условия (5) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации аммонийного азота в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

10 Порядок выполнения измерений

10.1. Цилиндром вместимостью 25 $см^3$ отбирают дважды по 25 $см^3$ отфильтрованной пробы воды и помещают ее в две колбы с притертыми стеклянными или пластиковыми пробками вместимостью 50 $см^3$. В вытяжном шкафу к каждой аликвоте воды последовательно прибавляют 3,0 $см^3$ салицилатного реагента, 0,5 $см^3$ раствора активного хлора с массовой концентрацией 2,0 $мг/см^3$, перемешивают 4-5 раз круговыми движениями, добавляют 0,4 $см^3$ раствора гидроксида натрия, 2 $моль/дм^3$, и вновь перемешивают. Прибавление растворов следует проводить быстро, закрывая колбу пробкой после добавления очередного раствора. Предпочтительно добавлять реактивы пипеточными дозаторами, особенно раствор активного хлора. Закрытую пробкой колбу оставляют в темноте на 40 мин. В зависимости от интенсивности окраски оптическую плотность каждого из полученных растворов измеряют в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 или 10 мм на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 680 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – при 670 нм) относительно дистиллированной воды. Оптическая плотность раствора (относительно одновременно приготовленного холостого опыта) стабильна в течение суток.

10.2 Одновременно с серией проб воды выполняют анализ холостой пробы, в качестве которой берут две пробы по 25 $см^3$ свежей безаммиачной воды. Оптическая плотность холостой пробы в кюветах длиной 5 см при длине волны 680 нм не должна превышать 0,1. Большее значение указывает на загрязнение безаммиачной воды ионами аммония. Если получить достаточно чистую безаммиачную воду не удается, допускается выполнять холостой опыт с использованием 5 $см^3$ безаммиачной воды без изменения объема добавляемых реактивов, но непосредственно перед измерением оптической плотности в колбу следует добавить еще 20 $см^3$ безаммиачной воды и перемешать.

10.3 Если проба была законсервирована серной кислотой, перед анализом ее следует нейтрализовать по универсальной индикаторной бумаге, добавляя строго по каплям раствор гидроксида натрия,

6 моль/дм^3. Холостой опыт для таких проб выполняют, используя безаммиачную воду, законсервированную тем же раствором кислоты, что и пробы и нейтрализованную тем же раствором щелочи.

10.4 В том случае, когда оптическая плотность пробы, измеренная в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см, выходит за пределы градуировочной зависимости, повторяют измерения после разбавления пробы воды. Для разбавления отбирают пипеткой с одной отметкой аликвоту пробы воды $V_{ал}$, помещают ее в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки безаммиачной водой и перемешивают. Аликвоту для разбавления следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация аммонийного азота в пробе после разбавления находилась в пределах от 0,5 до 1,0 мг/дм^3.

10.5 Мешающее влияние на определение аммонийного азота может оказывать жесткость, обусловленная присутствием магния с содержанием свыше 100 мг/дм^3. Мешающее влияние магния проявляется в помутнении проб воды после добавления реагентов. При содержании магния до 200 мг/дм^3 возможно устранение его влияния путем компенсации мутности. Для этого к 25 см^3 анализируемой воды добавляют 3,0 см^3 салицилатного реагента, не содержащего нитропруссида натрия (см. 9.2.1.2), 0,5 см^3 раствора активного хлора с массовой концентрацией 2,0 мг/см^3, и 0,4 см^3 раствора гидроксида натрия, 2 моль/дм^3, хорошо перемешивают и через 40 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Обработку результатов измерений выполняют способом:

- вычисляют значение оптической плотности A_x, соответствующее концентрации аммонийного азота в пробе воды по формуле

$$A_x = A - A_1 - A_2, \quad (6)$$

где A – значение оптической плотности анализируемой пробы, в которую добавлены все реактивы;

A_1 – значение оптической плотности пробы для компенсации мутности (если она присутствует);

A_2 – среднее арифметическое значение оптической плотности холостой пробы.

11.2 По соответствующей градуировочной зависимости находят массовую концентрацию аммонийного азота в анализируемой пробе воды X, мг/дм^3, соответствующую полученному значению оптической плотности A_x.

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

$$X = X_р \cdot \eta, \quad (7)$$

где $X_р$ – массовая концентрация аммонийного азота в разбавленной пробе, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3;

η – степень разбавления исходной пробы воды (согласно 10.4 $100/V_{ал}$).

12 Оформление результатов измерений

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

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P = 0{,}95), \quad (8)$$

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 следует поступать в соответствии с 13.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности измерения для данной массовой концентрации аммонийного азота (см. таблицу 1).

Численное значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение характеристики погрешности; последняя не должна содержать более двух значащих цифр.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_л \ (P=0{,}95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \quad (9)$$

где $\pm \Delta_л$ – границы характеристик погрешности результатов анализа, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

12.3 Массовую концентрацию аммиака (в пересчете на азот) рассчитывают, исходя из массовой концентрации аммонийного азота и мольной доли азота аммиака Д (см. таблицу 2) в зависимости от температуры и pH воды. Для промежуточных значений pH и температуры мольную долю азота аммиака находят методом линейной интерполяции. Приведенные в таблице 2 значения используют для расчета концентрации азота аммиака в диапазоне минерализации от 0 до 1,0 г/дм^3. Если минерализация анализируемой пробы воды превышает 1,0 г/дм^3, полученное значение массовой концентрации азота аммиака следует умножить на коэффициент 0,9.

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

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

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

$$X_{NH_3} = X \cdot Д, \qquad (10)$$

где X – массовая концентрация аммонийного азота, мг/дм^3;

Д – мольная доля азота аммиака в общем содержании аммонийного азота (см. таблицу 2).

12.5 Результат расчета массовой концентрации свободного аммиака в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X_{NH_3} \pm \Delta_{NH_3}, \text{ мг/дм}^3 \ (P = 0,95), \qquad (11)$$

где X_{NH_3} – рассчитанное по формуле (10) значение массовой концентрации азота аммиака, мг/дм^3;

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

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

$$\Delta_{NH_3} = X_{NH_3} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta}{X}\right)^2 + \delta_{pH}^2}, \qquad (12)$$

где X_{NH_3} – рассчитанное значение массовой концентрации азота аммиака, мг/дм^3;

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

δ_{pH} принимает значения:

– 0,21 при pH от 6,0 до 8,2 включ.;
– (1,1 – 0,11·pH) при pH от 8,3 до 10,0 включ.;
– 0,03 при pH свыше 10,0.

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

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

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

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

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

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

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

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

$$r_к = X_{max} – X_{min}, \quad (13)$$

где X_{max}, X_{min} – результаты параллельных измерений массовой концентрации аммонийного азота в пробе, мг/дм^3.

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

$$r_n = 2{,}77 \cdot \sigma_r \,, \qquad (14)$$

где σ_r – показатель повторяемости для массовой концентрации, равной $\overline{X}$, мг/дм^3 (см. таблицу 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_n \,. \qquad (15)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (15) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. В случае превышения предела повторяемости, поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

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

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

$$К_к = \left| X' - X - C \right| , \qquad (16)$$

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

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

С – концентрация добавки, мг/дм^3.

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

$$К = 0{,}84 \cdot \sqrt{(\Delta_{X'})^2 + (\Delta_X)^2} \,, \qquad (17)$$

где $\Delta_{X'}$ – значение погрешности методики анализа, соответствующее массовой концентрации аммонийного азота в пробе с добавкой, мг/дм^3;

Δ_X – значение погрешности методики анализа соответствующее массовой концентрации аммонийного азота в рабочей пробе, мг/дм^3.

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| К_к | \le К \,, \qquad (18)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (18) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (18), 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

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R, \qquad (19)$$

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

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 концентрированного раствора активного хлора

А.1 Получение концентрированного раствора активного хлора из препаратов на основе дихлоризоцианурата натрия

А.1.1 К препаратам, содержащим дихлоризоцианурат натрия, относятся собственно реактив дихлоризоцианурат натрия, а также препараты-антисептики. К препаратам-антисептикам, содержащим дихлоризоцианурат натрия, относятся «Жавель Солид» фирмы «Жазол», «Жавельон/НовелтиХлор» фирмы «Етс.Линосье», «Хлоритэкс» фирмы «Маркопул кемиклс» или аналогичные препараты других фирм, выпускаемые в виде растворимых в воде таблеток.

Дихлоризоцианурат в воде гидролизуется с выделением активного хлора.

А.1.2 Для приготовления раствора из дихлоризоцианурата натрия в стакане вместимостью 100 $см^3$ взвешивают 4,0 г реактива и растворяют его в 50 $см^3$ безаммиачной воды. Массовая концентрация активного хлора в полученном растворе составляет около 40 $мг/см^3$.

А.1.3 Для приготовления раствора из таблеток массой от 3 до 4 г («Жавель Солид», «Жавельон/НовелтиХлор» или их аналоги) в стакане вместимостью 100 $см^3$ растворяют таблетку препарата в 50 $см^3$ безаммиачной воды. Если после растворения образовался осадок, раствор осторожно декантируют. Содержание активного хлора в полученном растворе составляет около 30 $мг/см^3$.

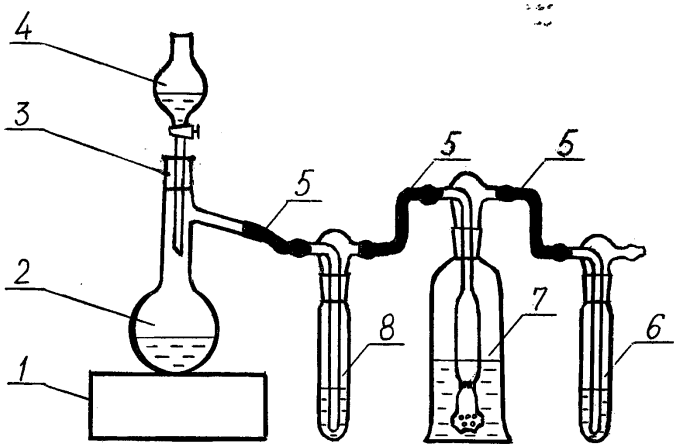
Для приготовления раствора из таблеток большей массы (например, «Хлоритэкс»), следует пропорционально увеличить объем безаммиачной воды, либо использовать для растворения часть таблетки массой от 4 до 5 г.

А.1.4 Приготовление концентрированных растворов активного хлора из препаратов дихлоризоцианурата натрия проводят в вытяжном шкафу. Точную концентрацию активного хлора устанавливают йодометрическим титрованием согласно 9.2.10 перед использованием. Хранят растворы в холодильнике в темных склянках, помещенных в полиэтиленовый пакет, до уменьшения концентрации активного хлора до 20 $мг/см^3$.

А.2 Получение концентрированного раствора активного хлора в виде гипохлорита натрия

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

Получение гипохлорита необходимо проводить в вытяжном шкафу. В колбу с отводом без шлифа поз. 2 помещают 10 г перманганата калия и закрывают ее резиновой пробкой поз. 3, в которую вставлена капельная воронка поз. 4 с 50 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Колба с отводом без шлифа поз. 2 с помощью соединительных резиновых (не силиконовых!) трубок поз. 5 соединяется с промывными склянками.



1 – электроплитка; 2 – колба с отводом без шлифа; 3 –резиновая пробка;
4 – капельная воронка; 5 – соединительные резиновые трубки;
6 – склянка с разбавленным раствором гидроксида натрия;
7 – склянка-приемник; 8 – склянка с безаммиачной водой.

Рисунок А.1 – Схема установки для получения гипохлорита натрия

Первая склянка заполняется от 25 до 30 см^3 безаммиачной воды поз. 8; во вторую склянку-приемник, поз. 7 помещают от 100 до 120 см^3 безаммиачной воды, содержащей около 8 г гидроксида натрия; в третью склянку добавляют от 50 до 100 см^3 раствора гидроксида натрия поз. 6 безаммиачной воде с концентрацией 1 моль/дм^3 для улавливания хлора, не поглощенного в склянке-приемнике поз. 7. Соединения должны быть выполнены так, чтобы длина резиновых трубок была минимальна. Последнюю склянку присоединяют к водоструйному насосу, по каплям добавляют концентрированную соляную кислоту и регулируют процесс скоростью подачи воды.

При добавлении соляной кислоты к перманганату калия выделяется газообразный хлор, который, в основном, поглощается в склянке-приемнике поз. 7. Чтобы избежать значительных потерь хлора следует обеспечить герметичность соединений элементов установки.

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

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

По окончании реакции отсоединяют насос и склянку-приемник поз. 7, добавляют в последнюю небольшими порциями сухой гидроксид натрия до исчезновения явной желтой окраски, затем добавляют еще 2 г гидроксида натрия

и перемешивают. Приготовленный раствор гипохлорита хранят в темной склянке, упакованной в полиэтиленовый пакет, в холодильнике в течение года или более (до уменьшения концентрации активного хлора до 5 мг/см^3), периодически (1-2 раза в месяц) проверяя концентрацию активного хлора согласно 9.2.10.

Аналогично можно поступить с раствором гипохлорита, получающимся в склянке поз. 6, если массовая концентрация активного хлора в нем более 5 мг/см^3, однако этот раствор будет менее устойчивым.

Приложение Б
(обязательное)

Подготовка и регенерация колонки с катионитом

Замачивают 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). Через 1-2 сут сливают раствор хлорида натрия, промывают катионит 3 раза дистиллированной водой.

Катионит переносят в стеклянную колонку (см. 4.1.20) вместе с водой так, чтобы не образовалось воздушных пузырьков. Вместо колонки можно использовать бюретку с прямым краном с прокладкой из стеклоткани или стекловаты. Предварительно колонку с открытым краном помещают в стакан с дистиллированной водой и с помощью груши заполняют колонку снизу вверх на одну треть водой, далее колонку быстро поднимают и закрывают кран. В воде между пористой пластиной и краном не должно оставаться воздушного пузыря! Избыток воды при заполнении колонки периодически сливают через кран.

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

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 безаммиачной 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 на аналитических весах 0,0585 г хлорида натрия и растворяют его в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$.

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

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

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

Приложение В
(рекомендуемое)

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

В.1 Назначение и область применения

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

В.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице В.1.

Таблица В.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значения характеристик для аттестованного раствора		
	АР1-N-NH_4^+	АР2-N-NH_4^+	АР3-N-NH_4^+
Аттестованное значение массовой концентрации аммонийного азота, мг/дм^3	500,0	20,00	4,00
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации аммонийного азота (Р=0,95), мг/дм^3	2,6	0,13	0,03

В.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.3.1 Весы 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: 500 см^3 – 1 шт., 250 см^3 – 1 шт., 100 см^3 – 1 шт.

В.3.3 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 10 см^3 – 1 шт., 20 см^3 – 1 шт.

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

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

В.3.6 Шпатель пластмассовый.

В.3.7 Промывалка.
В.3.8 Эксикатор с безводным хлоридом кальция.
В.3.9 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.
В.3.10 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

В.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

В.4.1 Хлорид аммония NH_4Cl по ГОСТ 3773-72, х.ч., содержание основного вещества ≥ 99,5 %.

В.4.2 Вода безаммиачная (вода дистиллированная, пропущенная через колонку с катионитом по 9.2.20).

В.5 Процедура приготовления аттестованных растворов хлорида аммония

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

На весах высокого класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой (0,9545±0,0002) г NH_4Cl, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре от 105 °С до 110 °С в течение 1 ч и охлажденного до комнатной температуры в эксикаторе. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в безаммиачной воде, доводят объём раствора до метки и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

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

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

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

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

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

Пипеткой с одной отметкой отбирают 20,0 $см^3$ раствора АР2-N-NH_4^+, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки безаммиачной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию аммонийного азота 4,00 $мг/дм^3$.

В.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

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

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

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

где m – масса навески хлорида аммония, г;

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

V – объем мерной колбы, см^3.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-N-NH_4^+ Δ_1, мг/дм^3 , выполняют по формуле

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

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

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

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

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

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР1-N-NH_4^+ равна

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

В.6.2 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов АР2-N-NH_4^+ и АР3-N-NH_4^+

Аттестованное значение массовой концентрации аммонийного азота для аттестованных растворов АР2-N-NH_4^+ или АР3-N-NH_4^+, C_i, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_i = \frac{C_{i-1} \cdot V_{i-1}}{V_i}, \qquad (В.3)$$

где C_{i-1} – значение массовой концентрации аммонийного азота, приписанное раствору, используемому для приготовления растворов АР2-N-NH_4^+ или АР3-N-NH_4^+, мг/дм^3;

V_{i-1} – объем аттестованного раствора, отбираемый пипеткой, см^3;

V_i – вместимость мерной колбы, см^3.

Расчет погрешности приготовления аттестованных растворов АР2-N-NH_4^+ Δ_2 и АР3-N-NH_4^+ Δ_3 с массовой концентрацией аммонийного азота 20,00 и 4,00 мг/дм^3 соответственно выполняют по формуле

$$\Delta_i = C_i \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{i-1}}{C_{i-1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_i}}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{i-1}}}{V_{i-1}}\right)^2}, \qquad \text{(В.4)}$$

где Δ_{i-1} – предел возможного значения погрешности приготовления раствора с массовой концентрацией аммонийного азота C_k;

Δ_{V_i} – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см^3;

$\Delta_{V_{i-1}}$ – предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см^3.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР2-N-NH_4^+ равна

$$\Delta_2 = 20{,}00 \cdot \sqrt{\left(\frac{2{,}6}{500{,}0}\right)^2 + \left(\frac{0{,}3}{250}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{10}\right)^2} = 0{,}13 \text{ мг/дм}^3.$$

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР3-N-NH_4^+ равна

$$\Delta_3 = 4{,}00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}13}{20{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}06}{20}\right)^2} = 0{,}031 \text{ мг/дм}^3.$$

В.7 Требования безопасности

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

В.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы могут готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

В.9 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием шифра раствора, массовой концентрации аммонийного азота, погрешности ее установления и срока годности.

В.10 Условия хранения

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

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

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

Лист регистрации изменений

Номер изме-нения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	изме-ненной	заме-ненной	новой	аннули-рован-ной			вне-сения изм.	вве-дения изм.

gost.e-ecolog.ru