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 52.24.528–2012

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НИТРАТОВ В ВОДАХ

Методика измерений фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом после восстановления сульфатом гидразина

Ростов-на-Дону

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук, Т.С. Евдокимова, В.А. Волненко, Е.С. Килейнова

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 14.06.2012
и ФГБУ «НПО «Тайфун» 18.05.2012

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 15.06.2012

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ», свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 528.01.00175-2011 от 8.09.2011

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.528-2012 от 03.07.2012

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

©, Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2012

Содержание

1 Область применения 5
2 Нормативные ссылки 5
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 6
9 Отбор и хранение проб 7
10 Подготовка к выполнению измерений 7
10.1 Приготовление растворов и реактивов 7
10.2 Приготовление градуировочных растворов 9
10.3 Установление градуировочных зависимостей 10
10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики 11
10.5 Проверка восстановительной способности сульфата гидразина 12
11 Порядок выполнения измерений 12
12 Обработка результатов измерений 15
13 Оформление результатов измерений 15
14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 16
14.1 Общие положения 16
14.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 16
14.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб 17
14.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 18
15 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 19
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов нитрата калия АР1-N-NO_3, АР2-N-NO_3 для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитратного азота фотометрическим методом
Приложение Б (обязательное) Подготовка и регенерация катионита в Н-форме 25

Введение

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

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

Понижение содержания соединений азота в водных объектах связано, в основном, с потреблением их водными растениями. Некоторую роль в этом процессе играет денитрификация, т.е. перевод связанного азота в свободное состояние.

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

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

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НИТРАТОВ В ВОДАХ
Методика измерений фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом после восстановления сульфатом гидразина

Дата введения – 2012–10–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации нитратов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом в диапазоне от 0,005 до 0,500 мг/дм^3 в пересчете на азот (далее – нитратного азота).

1.2 Допускается выполнение измерений в пробах воды с массовой концентрацией нитратного азота, превышающей 0,500 мг/дм^3, при разбавлении пробы водой, не содержащей нитратов, таким образом, чтобы массовая концентрация нитратного азота в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 0,050 до 0,250 мг/дм^3.

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 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. 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 Р ИСО 5725–6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 51592–2000 Вода. Общие требования к отбору проб

МИ 2881–2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, А.3 и А.4 (приложение А).

3 Требования к показателям точности измерений

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

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

Диапазон измерений массовой концентрации нитратного азота X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,005 до 0,025 включ.	0,001+0,007·X	0,002	0,001+0,066·X	0,004
Св. 0,025 до 0,500 включ.	0,001+0,007·X	0,042·X	0,001+0,066·X	0,13·X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией нитратного азота свыше 0,500 мг/дм^3 после соответствующего разбавления границы погрешности измерения массовой концентрации нитратного азота в исходной пробе находят по формуле

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

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

η – степень разбавления.

Предел обнаружения нитратного азота фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом после восстановления гидразином равен 0,003 мг/дм^3.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

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

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

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

4.1.2 Весы 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 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 Термометры по ГОСТ 29224-91 любого типа с диапазоном измерения от 0 °С до 50 °С и ценой деления 0,5 °С - 2 шт.

4.1.5 Государственный стандартный образец состава водных растворов нитрат-ионов ГСО 7258-96 (ГСО нитратного азота).

4.1.6 Государственный стандартный образец состава водных растворов нитрит-ионов ГСО 7479-98 (ГСО нитритного азота).

4.1.7 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см^3 – 10 шт., 50 см^3 – 1 шт., 100 см^3 – 17 шт., 200 см^3 – 1 шт., 500 см^3 – 1 шт.

4.1.8 Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см^3 – 8 шт., 2 см^3 – 4 шт., 5 см^3 – 5 шт., 10 см^3 – 1 шт.

4.1.9 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 – 5 шт., 25 см^3 – 2 шт., 50 см^3 – 1 шт.

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

4.1.11 Пробирки градуированные исполнения 1 (конические) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см^3 – 4 шт.

4.1.12 Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ – 24 шт., 250 $см^3$ – 8 шт.,1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.13 Колбы конические Кн исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 с притертой стеклянной или полиэтиленовой пробкой вместимостью 250 $см^3$ – 6 шт.

4.1.14 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ – 3 шт., 100 $см^3$ – 12 шт., 150 $см^3$ – 2 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 600 $см^3$ – 3 шт.

4.1.15 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

4.1.16 Воронка фильтрующая ВФ исполнения 1 с пористой пластиной диаметром 60 - 90мм (класс фильтра ПОР 160 или ПОР 250) по ГОСТ 25336-82 или воронка Бюхнера № 2 или № 3 по ГОСТ 9147-80.

4.1.17 Колба с тубусом (Бунзена) исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 - 2000 $см^3$.

4.1.18 Капельница исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 $см^3$.

4.1.19 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-86 диаметром: 36 мм – 2 шт., 56 мм – 7 шт.

4.1.20 Чашка кристаллизационная цилиндрическая, тип ЧКЦ, исполнения 1, 2 (далее – кристаллизатор) по ГОСТ 25336 –82 номинальной вместимостью 1000 $см^3$.

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

4.1.22 Пробирки полипропиленовые градуированные (импортные) – 2 шт.

4.1.23 Шпатель пластмассовый.

4.1.24 Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 диаметром 5 мм.

4.1.25 Промывалка.

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

4.1.27 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,25; 0,5 $дм^3$.

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

4.1.29 Аппарат для встряхивания колб (шейкер) АВУ- 6с по ТУ 64-1-2451-78 или аналогичный другой марки.

4.1.30 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.31 Холодильник бытовой.

4.1.32 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

4.1.33 Баня водяная термостатирующая любого типа с рабочим диапазоном температур от 30 ºС до 100 ºС и точностью поддержания температуры не более ±1 ºС.

4.1.34 Массивные кольца для фиксации колб диаметром 45 мм

– 10 шт.

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

4.2 Реактивы и материалы

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

4.2.2 Гидразин сернокислый (сульфат гидразина) по ГОСТ 5841-74, ч.д.а.

4.2.3 N-(1-Нафтил)этилендиамина дигидрохлорид [N-(1-нафтил)этилендиаммоний двухлористый] $C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$ по ТУ 6-09-15-420-80 или импортный, ч. или ч.д.а.

4.2.4 Сульфаниламид импортный, ч.д.а. или стрептоцид, фармпрепарат по Р 64.228.232.

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

4.2.6 Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

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

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

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

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

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

4.2.12 Индигокармин, индикатор, импортный.

4.2.13 Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87.

4.2.14 Катионит сильнокислотный КУ-2 по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

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

4.2.16 Кальций хлористый обезвоженный (гранулы) по ТУ 6-09-4711-81, ч.

4.2.17 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.18 Вода для лабораторного анализа 2-ой степени чистоты (вода бидистиллированная) по ГОСТ Р 52501-2005.

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

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

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

5 Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации нитратов фотометрическим методом основано на восстановлении их сульфатом гидразина с последующим определением образующихся нитритов. Первичные ароматические амины, в частности сульфаниламид, в присутствии азотистой кислоты образуют диазосоединение, которое, вступая в реакцию азосочетания с N-(1-нафтил)этилендиамином, превращается в интенсивно окрашенный азокраситель. Максимум оптической плотности в спектре азокрасителя наблюдается при 543 нм.

Восстановление нитратов сульфатом гидразина происходит в присутствии катализатора (ионов меди) при нагревании на водяной бане. Оптимальная температура для протекания реакции (37±1) ºС. Степень восстановления нитратов зависит от pH раствора и максимальна она при pH от 12,0 до 12,2. Избыток сульфата гидразина после окончания реакции восстановления нейтрализуют добавлением в реакционную смесь ацетона.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации нитратов 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 к 1-му, 2-му, 3-му и 4-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.

6.5 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее года, освоившие методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

9.1 Отбор проб для определения нитратов производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробу фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный двукратным кипячением в дистиллированной воде. Чистые фильтры хранят в плотно закрытом бюксе. При отсутствии мембранных фильтров допустимо использовать бумажные фильтры «синяя лента», промытые дистиллированной водой. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить. Пробы помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой. Объем отбираемой пробы не менее 250 $см^3$.

9.2 Нитраты относятся к биохимически нестойким компонентам, поэтому анализ должен быть проведен в течение суток после отбора пробы. При охлаждении до температуры от 3 °С до 6 °С допускается хранение проб в течение 3 сут. Более длительное хранение возможно при замораживании проб.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор сульфата гидразина

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.

10.1.2 Раствор сульфата меди

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.

10.1.3 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.

10.1.4 Раствор N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида

Взвешивают 0,50 г N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида и растворяют его в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев при хранении в склянке темного стекла в холодильнике.

10.1.5 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 устойчив в течение нескольких месяцев при хранении в склянке темного стекла в холодильнике.

10.1.6 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/$дм^3$

Растворяют 20 г гидроксида натрия в 500 $см^3$ дистиллированной воды. При хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде раствор устойчив.

10.1.7 Раствор гидроксида натрия, 3 моль/$дм^3$

Растворяют 60 г гидроксида натрия в 500 $см^3$ дистиллированной воды. При хранении в полиэтиленовой посуде раствор устойчив.

10.1.8 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).

10.1.9 Раствор 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 концентрацией нитритного азота 10,0 мг/дм^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

10.1.10 Подготовка катионита в H^+-форме

Подготовка и регенерация катионита приведены в приложении Б.

10.1.11 Приготовление суспензии гидроксида алюминия

В конической колбе вместимостью 1000 см^3 растворяют 63 г алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в 500 см^3 дистиллированной воды. Нагревают раствор примерно до 60 °С и при постоянном перемешивании медленно прибавляют 28 см^3 аммиака водного. Дают смеси отстояться в течение 1 ч, а затем промывают несколько раз дистиллированной водой, декантируя жидкость над осадком.

Отмывание осадка ведут до отрицательных результатов пробы на сульфаты с раствором хлорида бария. Для приготовления раствора 6 г хлорида бария растворяют в 90 см^3 дистиллированной воды, добавляют 10 см^3 концентрированной соляной кислоты и перемешивают. На 10 см^3 промывной воды берут 1 см^3 раствора хлорида бария.

Суспензию хранят в колбе с плотно закрытой пробкой под небольшим слоем дистиллированной воды, предотвращающей её высыхание. Перед использованием суспензию перемешивают до получения однородной массы.

10.1.12 Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм^3

В 330 см^3 дистиллированной воды растворяют 170 см^3 концентрированной соляной кислоты. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке.

10.1.13 Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм^3

В 460 см^3 дистиллированной воды растворяют 42 см^3 концентрированной соляной кислоты. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО нитратного азота с массовой концентрацией нитрат-иона 1,00 мг/см^3 (0,2259 мг/см^3 нитратного азота).

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. С помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 $см^3$ отбирают 4,45 $см^3$ образца и переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитратного азота в градуировочном растворе № 1 составляет 10,05 $мг/дм^3$ (если концентрация нитрат-ионов в ГСО не равна точно 1,00 $мг/см^3$, рассчитывают массовую концентрацию нитратного азота в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца, либо пересчитывают объем ГСО, который необходимо отобрать, чтобы получить раствор с концентрацией нитратного азота 10,0 $мг/дм^3$).

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

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация нитратного азота в градуировочном растворе № 2 составляет 1,00 $мг/дм^3$.

Градуировочный раствор № 2 хранению не подлежит.

10.2.2 При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочных растворов использовать аттестованные растворы нитратного азота, приготовленные из нитрата калия (см. приложение А).

10.3 Установление градуировочных зависимостей

10.3.1 Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ с помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$ приливают 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 8,0 $см^3$ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией нитратного азота 1,00 $мг/дм^3$ и 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 $см^3$ градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией нитратного азота 10,05 $мг/дм^3$. Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной или бидистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитратного азота в полученных образцах составит соответственно 0,005; 0,010; 0,020; 0,040; 0,050; 0,080 $мг/дм^3$ и 0,050; 0,101; 0,151; 0,201; 0,252 $мг/дм^3$. Пипеткой с одной отметкой отбирают по две аликвоты каждого образца 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) °С. Далее выполняют измерения согласно 11.2. Одновременно выполняют холостой опыт, используя две аликвоты по 20 $см^3$ дистиллированной (бидистиллированной) воды.

10.3.2 Оптическую плотность образцов с концентрацией нитратного азота от 0,005 до 0,080 мг/дм^3 измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см, образцы с концентрацией от 0,050 до 0,252 мг/дм^3 – в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Оптическую плотность холостого опыта измеряют в обеих кюветах. Среднее арифметическое значение оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности градуировочных образцов.

10.3.3 Дистиллированную воду допускается использовать в том случае, если оптическая плотность холостого опыта в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см не превышает 0,10, в противном случае используют бидистиллированную воду.

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

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

10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.4.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед анализом серии проб. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 10.3 (не менее трёх для каждой градуировочной зависимости).

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

$$|X - C_г| \le \sigma_R , \qquad (2)$$

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

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

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

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия выясняют причины

нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (2), устанавливают новую градуировочную зависимость.

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

10.5 Проверка восстановительной способности сульфата гидразина

10.5.1 Проверку восстановительной способности требуется проводить при приготовлении нового раствора сульфата гидразина, при освоении методики, а также при получении неудовлетворительных результатов оперативного контроля точности измерений.

10.5.2 Для определения степени восстановления нитратов гидразином сравнивают оптическую плотность градуировочного образца с концентрацией нитратного азота 0,200 мг/дм^3 с оптической плотностью раствора с такой же концентрацией нитритного азота. Для этого 20 см^3 раствора нитритного азота (см. 10.1.9) помещают в мерную колбу 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)-этилендиамина дигидрохлорида, доводят объем раствора до метки на колбе дистиллированной водой и вновь перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора. 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.

10.5.3 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 протекания реакции восстановления.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 В коническую колбу с пробкой вместимостью 250 $см^3$ помещают от 13 до 14 г влажного катионита. Для отмеривания влажного катионита используют градуированную полипропиленовую пробирку, в нижней части которой прокалывают несколько отверстий для слива избытка воды. Навеска влажного катионита от 13 до 14 г занимает объем от 9 до 10 $см^3$.

Катионит в колбе быстро ополаскивают примерно 25 $см^3$ анализируемой воды, после чего воду сливают декантацией как можно полнее. Приливают к катиониту от 100 до 110 $см^3$ анализируемой пробы и устанавливают на аппарат для встряхивания. Через 30 минут аппарат отключают, дают катиониту осесть.

Пипеткой с одной отметкой отбирают 20,0 $см^3$ анализируемой пробы и помещают 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 (12,1±0,1). Отмечают количество добавленного гидроксида натрия.

11.2 Две другие аликвоты анализируемой пробы объемом 20 $см^3$ помещают в сухие конические колбы вместимостью 50 $см^3$, добавляют столько же раствора гидроксида натрия, сколько добавляли к предыдущей аликвоте, перемешивают, добавляют 0,5 $см^3$ раствора каталитической смеси, вновь перемешивают, 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 реакции (3-4 раза).

По истечении указанного времени в колбы немедленно вносят по 1 $см^3$ ацетона при помощи градуированной пробирки (конической), перемешивают и сразу же ставят на 2 мин в кристаллизатор с холодной водой (11±2) °С для охлаждения. После этого в пробы добавляют по 1,0 $см^3$ раствора сульфаниламида, тщательно перемешивают. Содержимое конических колб количественно переносят в мерные колбы вместимостью 25 $см^3$, ополаскивая конические колбы 0,8 $см^3$ дистиллированной воды. Не позднее чем через 5 мин после добавления сульфаниламида прибавляют 1,0 $см^3$ раствора N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида, доводят объем до метки на колбе дистиллированной водой и вновь 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 5 или 1 см. Окраска полученных растворов устойчива не более 2 ч.

11.3 Если полученное значение оптической плотности превышает значение таковой для последней точки градуировочной зависимости в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см, то проводят повторное

измерение после разбавления катионированной пробы. Для этого отбирают пипеткой с одной отметкой две аликвоты по 10 $см^3$ катионированной пробы, помещают их в конические колбы вместимостью 50 $см^3$, приливают такой же пипеткой к каждой аликвоте по 10 $см^3$ бидистиллированной воды и далее выполняют измерения согласно 11.2.

11.4 Если и в этом случае оптическая плотность пробы выходит за пределы градуировочной зависимости, повторяют измерения после разбавления исходной пробы воды. Для разбавления отбирают пипеткой с одной отметкой от 2 $см^3$ до 50 $см^3$ пробы воды, помещают ее в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Аликвоту для разбавления следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация нитратного азота в пробе после разбавления находилась в пределах от 0,050 до 0,250 $мг/дм^3$.

11.5 Одновременно с пробами выполняют измерения оптической плотности холостого опыта, в качестве которого используют анализируемую пробу воды, не подвергая ее процедуре восстановления гидразином, что позволяет учесть влияние нитритов, изначально присутствующих в пробе воды. Для приготовления холостого опыта по 20 $см^3$ пробы воды помещают в две мерные колбы вместимостью 25 $см^3$, добавляют 0,5 $см^3$ раствора гидроксида натрия, 1 $моль/дм^3$, приливают 1 $см^3$ ацетона и перемешивают. Добавляют в колбу растворы сульфаниламида и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида, как описано выше, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность. Среднюю оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб. Если анализировали разбавленную пробу, холостой опыт выполняют на воде, разбавленной в той же пропорции.

11.6 Мешающее влияние на результаты измерений нитратного азота после восстановления сульфатом гидразина оказывают соли щелочно-земельных металлов, железа (III), марганца (II) и цветность (более 50 градусов), обусловленная присутствием гумусовых веществ.

11.7 Мешающее влияние щелочно-земельных металлов, а также железа (III) и марганца (II) в неокрашенных или слабоокрашенных водах устраняется катионированием пробы (см. 11.1).

11.8 Мешающее влияние цветности (гумусовых веществ), а также железа, присутствующего в виде комплексов с гумусовыми веществами, устраняют обработкой пробы суспензией гидроксида алюминия. Для этого 200 $см^3$ анализируемой пробы помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, приливают 6 $см^3$ суспензии гидроксида алюминия и встряхивают до обесцвечивания жидкости (1-3 мин). Высокоцветные воды обрабатывают суспензией гидроксида алюминия в течение 10 мин, периодически перемешивая пробу. Дают пробе отстояться в течение 15

мин, а затем фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента», промытый предварительно горячей дистиллированной водой. Первую порцию фильтрата (от 20 до 25 $см^3$) следует отбросить. В полученном далее фильтрате определяют нитраты согласно 11.1-11.5. Холостой опыт в таком случае выполняют, используя воду, обработанную гидроксидом алюминия.

12 Обработка результатов измерений

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

12.2 Если проводилось измерение массовой концентрации нитратного азота в разбавленной пробе воды, массовую концентрацию нитратного азота в исходной анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = X_1 \cdot \frac{V_p}{V_a} = X_1 \cdot \eta, \quad (3)$$

где X_1 – массовая концентрация нитратного азота в разбавленной пробе, $мг/дм^3$;

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

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

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

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

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $r_п$ $(2{,}77 \cdot \sigma_r)$; при превышении предела повторяемости поступают согласно 14.2;

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

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

13.2 Допустимо представлять результат в виде

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

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

13.3 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

14.1 Общие положения

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

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

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

14.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

14.2.1 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 11.

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

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (6)$$

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

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

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (7)$$

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

14.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п . \quad (8)$$

14.2.5 При несоблюдении условия (8) 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).

14.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

14.3.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация нитратного азота в рабочей пробе превышает минимально определяемую концентрацию более, чем в 10 раз. В противном случае оперативный контроль проводят методом добавок согласно 14.4.

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

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

$$K_{K_1} = \overline{X}'' + (\eta - 1) \cdot \overline{X}' - \overline{X} - C , \quad (9)$$

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

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

С – концентрация добавки, мг/дм^3.

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

$$K_1 = \sqrt{\Delta^2_{л_{X''}} + (\eta - 1)^2 \Delta^2_{л_{X'}} + \Delta^2_{л_X}} , \quad (10)$$

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 нитратного азота в разбавленной пробе с добавкой, разбавленной пробе, рабочей пробе, мг/дм^3.

Примечание – Допустимо при внедрении методики в лаборатории для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лX''}=0{,}84\cdot\Delta_{X''}$, $\Delta_{лX'}=0{,}84\cdot\Delta_{X'}$ и $\Delta_{лX}=0{,}84\cdot\Delta_{X}$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

14.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{K_1}| \le K_1, \qquad (11)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

14.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

14.4.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_{K_2} с нормативом контроля K_2.

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

$$K_{K_2}=\overline{X}''' - \overline{X} - C \qquad (12)$$

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

14.4.3 Норматив контроля погрешности K_2, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_2=\sqrt{\Delta^2_{лX'''}+\Delta^2_{лX}}, \qquad (13)$$

где $\Delta_{лX'''}$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и соответствующее массовой концентрации нитратного азота в пробе с известной добавкой, мг/дм^3.

Примечание – Допустимо при внедрении методики в лаборатории для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лX'''}=0{,}84\Delta_{X'''}$ и $\Delta_{лX}=0{,}84\cdot\Delta_{X}$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

14.4.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| K_{K_2} | \leq K_2, \qquad (14)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

15 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

15.1 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

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

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

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

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

Приложение А
(рекомендуемое)

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

А.1 Назначение и область применения

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

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значения характеристик для аттестованного раствора	
	АР1-N-NO_3	АР2-N-NO_3
Аттестованное значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм^3	250,0	10,00
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации нитратного азота (Р=0,95), мг/дм^3	0,8	0,05

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.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.

А.3.2 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см^3 – 2 шт.

А.3.3 Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 10 см^3 – 1 шт.

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

А.3.5 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

А.3.6 Шпатель пластмассовый.

А.3.7 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82 с безводным хлоридом кальция.

А.3.8 Промывалка.

А.3.9 Склянки из темного стекла для хранения растворов вместимостью 0,25 дм^3.

А.3.10 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

А.3.11 Холодильник бытовой.

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Калий азотнокислый (нитрат калия) по ГОСТ 4217-77, х.ч., с содержанием основного вещества KNO_3 не менее 99,8 %.

А.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

А.5.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-N-NO_3

Для приготовления аттестованного раствора АР1-N-NO_3 на весах высокого класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,451 г нитрата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 250 см^3, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки на колбе и перемешивают. Переносят раствор в склянку из темного стекла с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

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

А.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-N-NO_3

Отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см^3 раствора АР1-N-NO_3 и переносят его в мерную колбу вместимостью 250 см^3. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию нитратного азота 10,0 мг/дм^3.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

А.6.1 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-N-NO_3

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

$$\tilde{N}_1 = \frac{m \cdot 14{,}01 \cdot 1000 \cdot 1000}{V \cdot 101{,}1}, \qquad (А.1)$$

где m – масса навески нитрата калия, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3;

14,01 и 101,1 – масса моля азота и нитрата калия, соответственно, г/моль.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-N-NO_3 Δ_1, мг/дм^3, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = \tilde{N}_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (А.2)$$

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

μ – массовая доля основного вещества (KNO_3) в реактиве, приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

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

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР1-N-NO_3 равна

$$\Delta_1 = 250 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}001}{0{,}451}\right)^2 + \left(\frac{0{,}30}{250}\right)^2} = 0{,}80 \text{ мг/дм}^3.$$

А.6.2 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР2-N-NO_3

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

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

где V_1 – объем раствора АР1-N-NO_3, отбираемый пипеткой, см^3.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-N-NO_3 Δ_2, мг/дм^3, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = \tilde{N}_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (А.4)$$

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

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР2-N-NO_3 равна

$$\Delta_2 = 10{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}80}{250}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}30}{250}\right)^2} = 0{,}053 \text{ мг/дм}^3.$$

А.7 Требования безопасности

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

А.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованный раствор может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку.

А.9 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора,

массовой концентрации нитратного азота, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.10 Условия хранения

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

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

Приложение Б
(обязательное)

Подготовка и регенерация катионита в Н-форме

От 50 до 60 г сухого катионита замачивают в насыщенном растворе хлорида натрия в дистиллированной воде (70 г хлорида натрия растворяют в 200 $см^3$ воды). Через 1-2 дня сливают раствор хлорида натрия, промывают катионит 2-3 раза дистиллированной водой декантацией и на сутки заливают его раствором соляной кислоты, 4 моль/$дм^3$. Окрасившийся раствор соляной кислоты сливают и снова повторяют обработку катионита этим же раствором соляной кислоты до тех пор, пока он перестанет окрашиваться в желтый цвет.

Промывают катионит 2-3 раза дистиллированной водой, помещают его в фильтрующую воронку с пористой пластиной (или воронку Бюхнера), соединенную с колбой Бунзена, и последовательно промывают раствором гидроксида натрия, 1 моль/$дм^3$, дистиллированной водой, раствором соляной кислоты, 1 моль/$дм^3$, и снова водой. Объем жидкости при каждой обработке должен составлять около 100 $см^3$. Промывание катионита дистиллированной водой осуществляют под небольшим разрежением.

Проводят 8-10 циклов обработки катионита. После последней обработки кислотой катионит отмывают дистиллированной водой до pH 6 по универсальной индикаторной бумаге. Хранят катионит под слоем дистиллированной воды в герметично закрытой склянке.

Отработанный катионит собирают в отдельную склянку и периодически регенерируют. Для этого переносят катионит в стакан, сливают лишнюю воду и обрабатывают катионит раствором соляной кислоты, 4 моль/$дм^3$, (объем его должен примерно в 5 раз превышать объем катионита), несколько раз перемешивая содержимое стакана в течение 10 мин. Раствор соляной кислоты сливают и катионит отмывают декантацией дистиллированной водой до pH 6.

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 $см^3$. Две порции влажного катионита в H^+-форме массой около 10 г помещают в две конические колбы вместимостью 250 $см^3$, одну ополаскивают 20 $см^3$ дистиллированной воды, другую таким же объемом раствора хлорида натрия 0,010 моль/$дм^3$, затем в колбы помещают, соответственно, от 60 до 70 $см^3$ дистиллированной воды и раствора хлорида натрия и выдерживают в течение 15 мин, периодически встряхивая колбы. После этого измеряют pH катионированной воды в обеих колбах с помощью pH-метра или универсальной индикаторной бумаги. За счет замещения ионов натрия в растворе на ионы водорода при выдерживании раствора хлорида натрия с катионитом, pH раствора понижается по сравнению с катионированной дистиллированной водой. Если качество катионита удовлетворительное, разница в величине pH должна составлять около трёх единиц.

Лист регистрации изменений

Номер изме-нения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	изме-ненной	заменен-ной	новой	аннулиро-ванной			внесения изменения	введения изменения

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

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

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

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений **№ 528.01.00175-2011**

Методика измерений массовой концентрации нитратов в водах фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил) этилендиамина дигидрохлоридом после восстановления сульфатом гидразина,

разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр-т Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону (30 с.),

и регламентированная 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,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика выполнения измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

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

Диапазон измерений массовой концентрации нитратного азота X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,005 до 0,025 включ.	0,001+0,007·X	0,002	0,001+0,066·X	0,004

Св. 0,025 до 0,500 включ.	0,001+0,007·X	0,042·X	0,001+0,066·X	0,13·X

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

Диапазон измерений массовой концентрации нитратного азота X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мг/дм^3
От 0,005 до 0,025 включ.	0,003+0,019·X	0,006
Св. 0,025 до 0,500 включ.	0,003+0,019·X	0,12·X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.528-2012.

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

Дата выдачи свидетельства 08.09.2011.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru