МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33045— 2014

ВОДА

Методы определения азотсодержащих веществ

(ISO 6777:1984, NEQ)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» совместно с Закрытым акционерным обществом «Центр исследования и контроля воды»

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии, Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 20 октября 2014 г. № 71-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 11 ноября 2014 г. № 1535-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33045—2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2016 г.

5 Настоящий стандарт соответствует международному стандарту ISO 6777:1984 «Качество воды. Определение нитритов. Молекулярно-абсорбционный спектрометрический метод» («Water quality — Determination of nitrites. Molecular absorption spectrometric method», NEQ) в части раздела 7

6 ВЗАМЕН ГОСТ 4192—82, ГОСТ 18826—73

7 ИЗДАНИЕ (февраль 2019 г.) с Поправкой (ИУС 1—2017)

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, оформление, 2015, 2019

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Отбор проб 2
4 Требования к условиям проведения измерений 3
5 Фотометрический метод определения содержания аммиака и ионов аммония (суммарно) с использованием реактива Несслера (метод А) 3
6 Фотометрический метод определения содержания нитритов с использованием сульфаниловой кислоты (метод Б) 10
7 Фотометрический метод определения содержания азота нитритов с использованием 4-аминобензолсульфонамида (метод В) 12
8 Фотометрический метод определения содержания азота нитратов с использованием фенолдисульфокислоты (метод Г) 15
9 Фотометрический метод определения содержания нитратов с использованием салицилово-кислого натрия (метод Д) 17
Библиография 20

Поправка к ГОСТ 33045—2014 Вода. Методы определения азотсодержащих веществ

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Армения	AM	Минэкономразвития Республики Армения

(ИУС № 6 2019 г.)

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

ВОДА

Методы определения азотсодержащих веществ

Water. Methods for determination of nitrogen-containing matters

Дата введения — 2016—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на питьевую (в том числе расфасованную в емкости), природную (поверхностную и подземную) и сточную воду и устанавливает следующие методы определения содержания минеральных азотсодержащих веществ:

- фотометрический метод определения содержания аммиака и ионов аммония (суммарно) с реактивом Несслера при массовой концентрации от 0,1 до 3,0 мг/дм^3 без разбавления пробы. При необходимости определения более высоких концентраций пробу разбавляют, но не более чем в 100 раз (метод А);
- фотометрический метод определения содержания нитритов с использованием сульфаниловой кислоты при массовой концентрации от 0,003 до 0,3 мг/дм^3 без разбавления пробы. При необходимости определения более высоких концентраций пробу разбавляют, но не более чем в 100 раз (метод Б);
- фотометрический метод определения азота нитритов с использованием 4-аминобензолсульфонамида при массовой концентрации от 0,25 до 10,0 мг/дм^3 (метод В);
- фотометрический метод определения содержания азота нитратов с использованием фенолдисульфоновой кислоты при массовой концентрации от 0,1 до 6,0 мг/дм^3 (метод Г);
- фотометрический метод определения содержания нитратов с использованием салициловокислого натрия при массовой концентрации от 0,1 до 2,0 мг/дм^3 без разбавления пробы. При необходимости определения более высоких концентраций пробу разбавляют, но не более чем в 100 раз (метод Д).

Для определения нитритов арбитражным является метод Б, для нитратов — метод Д.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ OIML R 76-1—2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 17.1.5.05—85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ 61—75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 83—79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 1277—75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1770—74 (ISO 1042—83, ISO 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2493—75 Реактивы. Калий фосфорнокислый двузамещенный 3-водный. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3773—72 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 4197—74 Реактивы. Натрий азотистокислый. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 4198—75 Реактивы. Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия

ГОСТ 4199—76 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4217—77 Реактивы. Калий азотистокислый. Технические условия

ГОСТ 4238—77 Реактивы. Квасцы алюмоаммонийные. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4329—77 Реактивы. Квасцы алюмокалиевые. Технические условия

ГОСТ 4517—87 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе

ГОСТ 4525—77 Реактивы. Кобальт хлористый 6-водный. Технические условия

ГОСТ ИСО 5725-6—2003* Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике*

ГОСТ 5845—79 Реактивы. Калий-натрий виннокислый 4-водный. Технические условия

ГОСТ 6552—80 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ 18190—72 Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора

ГОСТ 20298—74 Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия

ГОСТ 20015—88 Хлороформ технический. Технические условия

ГОСТ 24147—80 Аммиак водный особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 27068—86 Реактивы. Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный. Технические условия

ГОСТ 28311—89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31861—2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 31862—2012 Вода питьевая. Отбор проб**

ГОСТ 31868—2012 Вода. Методы определения цветности

ГОСТ 32220—2013 Вода питьевая, расфасованная в емкости. Общие технические условия **(Поправка).**

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Отбор проб

3.1 Пробы воды отбирают по ГОСТ 31861, ГОСТ 31862 и ГОСТ 17.1.5.05 объемом не менее 500 $см^3$ в емкости из полимерных материалов.

3.2 Пробы воды, если они не могут быть проанализированы сразу, хранят при температуре от 2 °С до 8 °С не более 1 сут.

---

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».

** В Российской Федерации действует ГОСТ Р 56237—2014 (ИСО 5667-5:2006).

3.3 Пробы консервируют добавлением серной кислоты из расчета 1 $см^3$ концентрированной серной кислоты на 1000 $см^3$ воды (метод А) или добавлением хлороформа из расчета 2—4 $см^3$ хлороформа на 1000 $см^3$ воды (методы Б, В, Г и Д) и проводят определение не позднее чем через 2 сут.

3.4 Отбор проб питьевой воды, расфасованной в емкости, сроки и условия хранения — по ГОСТ 32220.

4 Требования к условиям проведения измерений

4.1 При подготовке и проведении измерений необходимо соблюдать условия, установленные в руководствах по эксплуатации или в паспортах средств измерений и вспомогательного оборудования.

4.2 Измерения объемов воды и растворов проводят при температуре окружающей среды от 15 °С до 25 °С. Допускается готовить растворы других номинальных объемов при условии соблюдения соотношений между объемами растворов и аликвот или массами навесок реагентов, регламентированных в настоящем стандарте.

Растворы следует хранить при комнатной температуре, если условия хранения не оговорены отдельно.

4.3 Лаборатории, проводящие определения, а также компетентность испытателей, должны соответствовать требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025.

5 Фотометрический метод определения содержания аммиака и ионов аммония (суммарно) с использованием реактива Несслера (метод А)

5.1 Сущность метода

Настоящий метод основан на способности аммиака и ионов аммония взаимодействовать с реактивом Несслера с образованием окрашенного в желто-коричневый цвет соединения с последующим фотометрическим определением и расчетом массовой концентрации определяемых компонентов в пробе исследуемой воды.

5.1.1 Мешающие влияния

Мешающее влияние остаточного активного хлора устраняют добавлением эквивалентного количества серноватистокислого натрия; жесткости — добавлением раствора виннокислого калия-натрия и большого количества железа; цветности и мутности — осветлением гидроокисью алюминия, сульфатом алюминия, сульфатом цинка или сульфатом меди с последующей фильтрацией осветленных растворов.

5.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Фотометр, спектрофотометр, фотоэлектроколориметр, фотометрический анализатор (далее — прибор), позволяющие измерять оптическую плотность раствора в диапазоне длин волн от 400 до 600 нм при допускаемой абсолютной погрешности измерения спектрального коэффициента пропускания не более ±2 % в оптических кюветах с толщиной поглощающего свет слоя от 1 до 5 см.

Межгосударственные стандартные образцы (МСО) состава водных растворов ионов аммония массовой концентрации 1 $г/дм^3$, с допускаемой относительной погрешностью аттестованного значения при доверительной вероятности P_0= 0,95 не более ±2 %.

Весы неавтоматического действия по ГОСТ OIML R 76-1 высокого или специального класса точности с ценой деления (дискретностью отсчета) 0,1 мг, с наибольшим пределом взвешивания 220 и 500 г.

pH-метр любого типа, обеспечивающий измерение pH с допускаемой абсолютной погрешностью ±0,05 единиц pH.

Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770.

Цилиндры мерные 2-10, 2-100, 2-500, 2-1000 по ГОСТ 1770.

Пипетки градуированные 1-1-2-1; 1-1-2-2; 1-1-2-5; 1-1-2-10 или других типов и исполнений по ГОСТ 29227.

Дозаторы пипеточные переменного объема с метрологическими характеристиками по ГОСТ 28311.

Колбонагреватель любого типа или водяная баня любого типа.

Электропечь лабораторная муфельная, поддерживающая температуру от 80 °С до 300 °С с погрешностью не более ±20 °С.

Холодильник бытовой любого типа, обеспечивающий температуру от 2 °С до 8 °С.

Колбы конические по ГОСТ 25336, вместимостью 100, 1000, 1500 $см^3$.

Чашки выпарительные по ГОСТ 9147, вместимостью 100 или 150 $см^3$.

Стаканы по ГОСТ 9147, вместимостью 500 и 1000 $см^3$.

Воронки стеклянные для фильтрования по ГОСТ 25336.

Стаканы лабораторные по ГОСТ 25336.

Колбы плоскодонные по ГОСТ 25336, вместимостью 500 и 250 $см^3$.

Установка для обыкновенной перегонки или перегонки с водяным паром.

Фильтр мембранный с диаметром пор 0,45 мкм.

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026.

Фильтр обеззоленный «белая» и «синяя» лента.

Аммиак по ГОСТ 3760, 25 %-ный водный раствор.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773, ч. д. а.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) 5-водный по ГОСТ 27068, х. ч. или стандарт-титр (фиксанал) тиосульфата натрия.

Калий-натрий виннокислый 4-водный по ГОСТ 5845, ч. д. а.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198, х. ч. или ч. д. а.

Калий фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 2493, х. ч. или ч. д. а.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х. ч. или ч. д. а.

Натрий тетраборнокислый по ГОСТ 4199, х. ч. или ч. д. а.

Натрий углекислый по ГОСТ 83, х. ч.

Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329 или квасцы алюмоаммонийные по ГОСТ 4238, ч. д. а.

Кислота серная по ГОСТ 4204, ч. д. а.

Реактив Несслера.

Вода, не уступающая по значениям массовой концентрации веществ, восстанавливающих $KMnO_4$, и удельной электрической проводимости значениям по ГОСТ 6709 (далее — дистиллированная вода).

Хлороформ (трихлорметан) по ГОСТ 20015.

Уголь активированный марки БАУ.

Катиониты по ГОСТ 20298.

Примечание — Допускается применять другие средства измерений, вспомогательные устройства с метрологическими и техническими характеристиками и реактивы по качеству не ниже указанных в настоящем стандарте.

5.3 Подготовка к проведению измерений

5.3.1 Приготовление безаммиачной воды

Дистиллированную воду проверяют на содержание аммиака и ионов аммония (к 5 $см^3$ воды прибавляют 0,1 $см^3$ реактива Несслера, приготовленного, например, по ГОСТ 4517, пункт 2.134). При обнаружении аммиака (появляется желтоватое окрашивание) дистиллированную воду пропускают через колонку с активированным углем, катионитом в H^+-форме или кипятят в колбе до уменьшения объема на 1/3. Затем повторно проверяют на отсутствие аммиака и ионов аммония.

На безаммиачной дистиллированной воде (далее — дистиллированная вода) готовят реактивы и растворы, ее используют в анализе для разбавления пробы.

5.3.2 Приготовление основного раствора массовой концентрации ионов аммония 1 мг/$см^3$ (при отсутствии МСО по 5.2)

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ вносят 2,965 г хлористого аммония, предварительно высушенного до постоянной массы при температуре от 100 °С до 105 °С, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды (5.3.1) и доводят до метки этой же водой.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла — не более 1 года.

Раствор пригоден к использованию, если нет помутнения, хлопьев, осадка.

5.3.3 Приготовление рабочего раствора массовой концентрации ионов аммония 0,05 мг/$см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 5 $см^3$ основного раствора (5.3.2) или стандартного образца (СО) состава водных растворов ионов аммония номинальной массовой концентрацией 1 г/$дм^3$ (5.2) и доводят до метки дистиллированной водой (5.3.1).

Раствор готовят в день использования.

5.3.4 Приготовление реактива Несслера

Применяют готовый реактив по 5.2 или готовят его по ГОСТ 4517 пункт 2.134 на безаммиачной дистиллированной воде (5.3.1).

Срок хранения раствора — не более 3 лет.

5.3.5 Приготовление раствора виннокислого калия-натрия

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, наполовину заполненную дистиллированной водой (5.3.1) вносят 500 г виннокислого калия-натрия и доводят до метки дистиллированной водой (5.3.1). Затем прибавляют 5—10 $см^3$ реактива Несслера (5.3.4).

После осветления раствор не должен содержать ион аммония (контроль по качественной реакции раствора с реактивом Несслера — отсутствие окраски), в противном случае прибавляют еще 2—5 $см^3$ реактива Несслера (5.3.4).

Срок хранения раствора — не более 6 мес.

5.3.6 Приготовление суспензии гидроокиси алюминия

В колбу вместимостью 1000 $см^3$ вносят 125 г алюмокалиевых квасцов (5.2) и растворяют в 1000 $см^3$ дистиллированной воды (5.3.1), нагревают до 60 °С и постепенно прибавляют 55 $см^3$ 25 %-ного раствора аммиака (5.2) при постоянном перемешивании.

После отстаивания осадок переносят в большой стакан и промывают декантацией дистиллированной водой (5.3.1) до отсутствия реакции на аммиак. Контроль промывки осуществляют по качественной реакции промывной воды с реактивом Несслера (5.3.4). Промывку проводят до исчезновения окраски при контроле.

Срок хранения — не более 1 года.

5.3.7 Приготовление основного раствора серноватистокислого натрия молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$

В мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$, наполовину заполненной дистиллированной водой, растворяют 25,0 г серноватистокислого натрия, добавляют 0,2 г углекислого натрия и доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой. В случае применения стандарт-титра (фиксанала) раствор готовят в соответствии с инструкцией по приготовлению.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла в защищенном от прямых солнечных лучей месте — не более 3 мес.

5.3.8 Приготовление рабочего раствора серноватистокислого натрия молярной концентрации 0,01 моль/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ вносят 100 $см^3$ основного раствора серноватистокислого натрия молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$ (5.3.7), добавляют 0,2 г углекислого натрия и доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой по 5.3.1.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла — не более 3 мес.

5.3.9 Приготовление раствора тетраборнокислого натрия молярной концентрации 0,025 моль/$дм^3$

9,5 г 10-водного тетраборнокислого натрия растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ в дистиллированной воде по 5.3.1.

Срок хранения раствора — не более 3 мес.

5.3.10 Приготовление раствора гидроокиси натрия молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$

В мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$, наполовину заполненной дистиллированной водой по 5.3.1, растворяют 4 г гидроокиси натрия и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой по 5.3.1.

Срок хранения раствора в емкости из полимерных материалов — не более 3 мес.

5.3.11 Приготовление боратного буферного раствора со значением pH 9,5

В мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ к 500 $см^3$ раствора тетраборнокислого натрия молярной концентрации 0,025 моль/$дм^3$ (5.3.9) приливают 88 $см^3$ раствора гидроокиси натрия молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$ (5.3.10) и разбавляют до 1 $дм^3$ дистиллированной водой по 5.3.1.

Срок хранения раствора — не более 3 мес.

5.3.12 Приготовление фосфатного буферного раствора со значением pH 7,4

В мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ растворяют 14,3 г безводного однозамещенного фосфорнокислого калия и 68,8 г безводного двузамещенного фосфорнокислого калия в дистиллированной воде по 5.3.1.

Срок хранения раствора — не более 3 мес.

5.3.13 Приготовление раствора серной кислоты молярной концентрацией 1 моль/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, заполненную на 150—200 $см^3$ дистиллированной водой по 5.3.1, вносят небольшими порциями при перемешивании 27,3 $см^3$ серной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой (5.3.1).

Срок хранения раствора — не более 1 года.

5.3.14 Приготовление раствора гидроокиси натрия массовой долей 40 %

В фарфоровом стакане вместимостью 500 см^3 в 60 см^3 дистиллированной воды по 5.3.1 осторожно при перемешивании порциями растворяют 40 г гидроокиси натрия.

Срок хранения раствора в емкости из полимерных материалов — не более 1 года.

5.3.15 Приготовление градуировочных растворов

5.3.15.1 В мерные колбы вместимостью 50 см^3 каждая вносят 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 см^3 рабочего раствора (5.3.3) и доводят до метки дистиллированной водой (5.3.1).

Массовая концентрация ионов аммония в приготовленных градуировочных растворах составляет соответственно 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мг/дм^3.

Градуировочный раствор, не содержащий ионов аммиака, является холостой пробой для градуировки.

Градуировочные растворы готовят в день использования.

5.3.15.2 Подготовка градуировочных растворов к измерениям

В каждую колбу с градуировочными растворами (5.3.15.1) прибавляют 1 см^3 раствора виннокислого калия-натрия (5.3.5), перемешивают, затем прибавляют 1 см^3 реактива Несслера (5.3.4) и снова перемешивают. Через 10 мин проводят градуировку по 5.3.17.

5.3.16 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

5.3.17 Градуировка прибора

5.3.17.1 Измеряют оптическую плотность подготовленных градуировочных растворов и холостой пробы (5.3.15.2) три раза при длине волны от 400 до 425 нм в оптической кювете с выбранной толщиной поглощающего слоя, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду (5.3.1).

Для каждого градуировочного раствора и холостой пробы рассчитывают среднеарифметическое значение полученных значений оптической плотности.

5.3.17.2 Устанавливают градуировочную характеристику в виде зависимости среднеарифметических значений оптической плотности градуировочных растворов за вычетом среднеарифметического значения оптической плотности холостой пробы от массовой концентрации ионов аммония. При этом если прибор снабжен компьютерной (микропроцессорной) системой сбора и обработки информации, то коэффициент градуировочной характеристики K, мг/(дм^3 · ед. опт. пл), устанавливают в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора, в противном случае его рассчитывают методом наименьших квадратов по формуле

$$K = \frac{\sum_{i=1}^{I} C_i \cdot A_i}{\sum_{i=1}^{I} (A_i)^2}, \qquad (1)$$

где C_i — массовая концентрация ионов аммония в i-м градуировочном растворе, мг/дм^3;

A_i — среднеарифметическое значение оптической плотности i-го градуировочного раствора за вычетом среднеарифметического значения оптической плотности для холостой пробы, ед. опт. пл.;

I — число градуировочных растворов.

Примечание — В случае, если компьютерная (микропроцессорная) система сбора и обработки информации прибора рассчитывает угловой коэффициент b, то коэффициент градуировочной характеристики (K) устанавливают равным $1/b$.

5.3.17.3 Контроль приемлемости градуировочной характеристики

Контроль приемлемости градуировочной характеристики с использованием компьютерной (микропроцессорной) системы сбора и обработки информации проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

Если прибор не имеет программного обеспечения, предусматривающего проведение автоматизированной градуировки, то полученную градуировочную характеристику контролируют, рассчитывая для каждого градуировочного раствора значение коэффициента градуировочной характеристики K_i, мг/(дм^3 · ед. опт. пл.), по формуле

$$K_i = \frac{C_i}{A_i}, \qquad (2)$$

где C_i — массовая концентрация ионов аммония в i-м градуировочном растворе, мг/дм^3;

A_i — среднеарифметическое значение оптической плотности i-го градуировочного раствора за вычетом среднеарифметического значения оптической плотности холостой пробы, ед. опт. пл.

Результаты контроля признают удовлетворительными, если выполняется условие

$$\frac{|K_i - K|}{K} \cdot 100 \le N, \quad (3)$$

где K_i — значение коэффициента градуировочной характеристики i-го градуировочного раствора, рассчитанного по формуле (2);

K — значение коэффициента градуировочной характеристики, рассчитанного по формуле (1) при градуировке прибора;

N — норматив контроля приемлемости градуировочной характеристики, равный 10 %.

Если условие (3) не выполняется, то установление градуировочной характеристики повторяют. Градуировку также проводят после ремонта прибора и смены реактивов.

5.3.17.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Стабильность градуировочной характеристики контролируют с каждой серией проб. Для контроля используют два или три градуировочных раствора по 5.3.15.

Проводят измерение контрольных градуировочных растворов по 5.3.17.1.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении условия

$$100\frac{|X_{гр} - C|}{C} \le K_{гр}, \quad (4)$$

где $X_{гр}$ — массовая концентрации ионов аммония в градуировочном растворе, полученная при контрольном измерении, мг/дм^3;

C — массовая концентрация ионов аммония в градуировочном растворе, полученная по процедуре приготовления, мг/дм^3;

$K_{гр}$ — норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, равный 10 %.

Если условие (4) не выполняется, то проводят повторное измерение для этого градуировочного раствора (свежеприготовленного). Если градуировочная характеристика вновь нестабильна, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют контроль с использованием не менее двух других свежеприготовленных градуировочных растворов. При повторном обнаружении нестабильности устанавливают новую градуировочную характеристику.

5.3.18 Подготовка пробы исследуемой воды

5.3.18.1 Устранение мешающих влияний

При содержании в пробе исследуемой воды активного остаточного хлора в количестве более 0,5 мг/дм^3 добавляют эквивалентное количество раствора серноватистокислого натрия по 5.3.8 (определяют в отдельной аликвоте пробы исследуемой воды по ГОСТ 18190).

Мутную или цветную воду (при цветности выше 20°, например, по ГОСТ 31868) подвергают коагуляции гидроокисью алюминия следующим образом: на 250—300 см^3 исследуемой воды прибавляют 2—5 см^3 суспензии гидроокиси алюминия (5.3.6), встряхивают вручную, после осветления отбирают прозрачный слой для анализа. При необходимости воду с коагулянтом фильтруют через обеззоленный фильтр «синяя лента», предварительно промытый горячей дистиллированной водой (5.3.1) до отсутствия в фильтрате ионов аммония. Контроль промывки осуществляют по качественной реакции промывной воды с реактивом Несслера (5.3.4). Промывку проводят до исчезновения окраски при контроле. При фильтровании пробы первые порции фильтрата от 30 до 50 см^3 отбрасывают.

5.3.18.2 Подготовка проб с отгонкой

5.3.18.2.1 Отгонку аммиака из исследуемой пробы (раздел 3) выполняют, как правило, для проб сточных вод. Отгонку аммиака из исследуемой пробы (раздел 3), содержащей легко гидролизуемые органические соединения, проводят при значении pH 7,4, добавляя к пробе фосфатный буферный раствор (5.3.12). В присутствии цианатов и большинства азотсодержащих органических соединений используют боратный буферный раствор со значением pH 9,5 (5.3.11). При необходимости анализа сточных вод предприятий, образующих в процессе производства фенолы (сбрасывающие содержащие фенол сточные воды), к пробе добавляют раствор гидроокиси натрия массовой долей 40 % до значения pH 9,5 (5.3.14). Если присутствуют вещества, гидролизующиеся в щелочной среде, то отгонку проводят дважды: сначала при значении pH 7,4, собирая отгон в разбавленный раствор серной кислоты, потом

подщелачивают этот отгон до сильнощелочной реакции и отгоняют повторно, собирая отгон в раствор борной кислоты или дистиллированную воду (5.3.1).

5.3.18.2.2 Если проба содержит большое количество взвешенных веществ или нефтепродуктов, ее предварительно фильтруют через фильтр «белая лента». Мешающие влияния (5.1.1) устраняют по 5.3.18.1.

5.3.18.2.3 В колбу для отгона помещают 400 см^3 анализируемой пробы или отгона при pH 7,4, или меньший объем, доведенный до 400 см^3 дистиллированной водой по 5.3.1. Затем, в зависимости от предполагаемых загрязнений, приливают 25 см^3 буферного раствора со значением pH 9,5 (5.3.11), или 20 см^3 раствора гидроокиси натрия с массовой долей 40 % (5.3.14). В приемник наливают 50 см^3 раствора борной кислоты и устанавливают объем жидкости так, чтобы конец холодильника был погружен в нее, добавляя при необходимости дистиллированную воду по 5.3.1. Отгоняют примерно 300 см^3 жидкости, отгон количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, добавляют водный раствор серной кислоты молярной концентрации 1 моль/дм^3 (5.3.13) до значения pH 6,0, и разбавляют до метки дистиллированной водой по 5.3.1. Далее пробу готовят по 5.3.18.3.

5.3.18.3 К 50 см^3 исследуемой (раздел 3), осветленной (5.3.18.1) или подготовленной (5.3.18.2) пробы (или к меньшему объему, содержащему не более 0,15 мг NH_4^+ и разбавленному дистиллированной водой по 5.3.1 до 50 см^3) прибавляют 1 см^3 раствора виннокислого калия-натрия (5.3.5), перемешивают, затем прибавляют 1 см^3 реактива Несслера (5.3.4) и снова перемешивают. Через 10 мин проводят определение по 5.4.

5.4 Проведение измерений

Измеряют оптическую плотность аликвоты подготовленной пробы исследуемой воды (5.3.18.3), как при построении градуировочной характеристики (5.3.17.1) с последующим расчетом массовой концентрации аммиака и ионов аммония (5.5). В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду, подготовленную аналогично пробе исследуемой воды (5.3.18.3).

5.5 Обработка результатов измерений

5.5.1 При наличии компьютерной (микропроцессорной) системы сбора и обработки информации порядок обработки результатов определяется руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

5.5.2 При отсутствии компьютерной (микропроцессорной) системы сбора и обработки информации массовую концентрацию аммиака и ионов аммония в пробе исследуемой воды X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле (кроме проб, подготовленных по 5.3.18.2)

$$X = \frac{K \cdot A \cdot V_к \cdot f}{V}, \quad (5)$$

где K — коэффициент градуировочной характеристики, рассчитанный по формуле (1), мг/(дм^3 · ед. опт. пл.);

A — измеренное значение оптической плотности пробы анализируемой воды за вычетом измеренного значения оптической плотности холостой пробы, ед. опт. пл.;

$V_к$ — вместимость мерной колбы, использованной при подготовке пробы анализируемой воды для измерения (в данном случае равен 50 см^3), см^3;

V — объем аликвоты пробы, взятой для анализа, см^3;

f — коэффициент разбавления пробы анализируемой воды, при этом если пробу не разбавляли, то принимают равным 1, если разбавляли, то f рассчитывают по формуле

$$f = \frac{V_к}{V_а}, \quad (6)$$

где $V_к$ — вместимость мерной колбы, использованной при разбавлении пробы анализируемой воды, см^3;

$V_а$ — объем аликвоты пробы анализируемой воды, взятый для разбавления, см^3.

Примечание — При расчете учитывают объемы кислоты, добавленной в пробу (раздел 3).

Для проб, подготовленных по 5.3.18.2, значение X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{K \cdot A \cdot V_к \cdot V_1 \cdot f}{V_2 \cdot V_{ан}}, \quad (7)$$

где $V_к$ — вместимость мерной колбы, использованной при подготовке пробы анализируемой воды для измерения (в данном случае равен 50 см^3), см^3;

V_1 — объем отгона, см^3;

V_2 — объем пробы анализируемой воды, взятый на отгон, см^3;

$V_{ан}$ — объем отгона, взятый для измерений, см^3.

5.5.3 При необходимости представления результата в пересчете на массовую концентрацию аммонийного азота результат, полученный по формуле (5) или (7), умножают на коэффициент 0,78.

5.5.4 При необходимости проверки приемлемости результатов в условиях повторяемости получают два результата измерений массовой концентрации аммиака и ионов аммония. В этом случае за результат измерений содержания аммиака и ионов аммония принимают среднеарифметическое значение результатов параллельных определений $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ в двух аликвотах пробы воды при выполнении условия

$$200 \mid \overline{X}_1 - \overline{X}_2 \mid \le r\,(\overline{X}_1 + \overline{X}_2), \tag{8}$$

где r — значение предела повторяемости по таблице 1, %.

При невыполнении условия (8) используют методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата измерений согласно ГОСТ ИСО 5725-6 (подраздел 5.2) или рекомендации [1].

Примечание — При получении результатов измерений в двух лабораториях за результат измерений принимают среднеарифметическое значение результатов измерений, полученных в двух лабораториях $\overline{X}_{1лаб}$ и $\overline{X}_{2лаб}$ при выполнении условия

$$200 \mid \overline{X}_{1лаб} - \overline{X}_{2лаб} \mid \le R(\overline{X}_{1лаб} + \overline{X}_{2лаб}), \tag{9}$$

где R — значение предела воспроизводимости по таблице 1,%.

При невыполнении условия (9) для проверки приемлемости в условиях воспроизводимости каждая лаборатория должна выполнить процедуры согласно ГОСТ ИСО 5725-6 (пункты 5.2.2; 5.3.2.2)*.

5.6 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерения с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 1, при доверительной вероятности P = 0,95.

Таблица 1

Диапазон измерений массовой концентрации аммиака и ионов аммония, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений, полученными в условиях повторяемости при P = 0,95) r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при P = 0,95) R, %	Показатель точности (границы* относительной погрешности при P = 0,95) $\pm\delta$, %
От 0,10 до 0,15 включ.	30	42	30
Св. 0,15 до 3,0 включ.	20	28	20
Св. 3,0 до 300 включ.	14	20	14
* Установленные численные значения границ относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности (в относительных единицах) $U_{отн}$ при коэффициенте охвата k = 2.			

5.7 Контроль качества результатов измерений

Контроль качества результатов измерений в лаборатории предусматривает проведение контроля стабильности результатов измерений с учетом требований ГОСТ ИСО 5725-6 (раздел 6) (см. также [1]).

---

* В Российской Федерации — согласно Рекомендации МИ 2881 —2004 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа».

5.8 Оформление результатов измерений

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025. При этом протокол испытаний должен содержать ссылку на настоящий стандарт с указанием метода определения.

Результаты измерений массовой концентрации аммиака и ионов аммония X, мг/дм^3, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ либо } X \pm U, \tag{10}$$

где Δ — абсолютная погрешность измерений массовой концентрации аммиака и ионов аммония, мг/дм^3, рассчитываемая по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X, \tag{11}$$

где δ — относительная погрешность измерения массовой концентрации аммиака и ионов аммония по таблице 1, %;

U — расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$, мг/дм^3, рассчитываемая по формуле

$$U = 0{,}01 \cdot U_{отн} \cdot X, \tag{12}$$

где $U_{отн}$ — расширенная неопределенность, %, при коэффициенте охвата $k = 2$ по таблице 1.

Допускается результат измерений представлять в виде

$$X \pm \Delta_{лаб}, \text{ мг/дм}^3, \tag{13}$$

при условии $\Delta_{лаб} < \Delta$, где $\Delta_{лаб}$ — значение показателя точности измерений (доверительные границы абсолютной погрешности измерений при $P = 0{,}95$), установленное при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений

$$X \pm U_{лаб}, \text{ мг/дм}^3, \tag{14}$$

при условии $U_{лаб} < U$, где $U_{лаб}$ — значение расширенной неопределенности, установленное при реализации настоящего метода в лаборатории* и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений в лаборатории.

Численное значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и абсолютное значение характеристики погрешности, выраженное в миллиграммах на кубический дециметр и округленное до двух значащих цифр.

6 Фотометрический метод определения содержания нитритов с использованием сульфаниловой кислоты (метод Б)

6.1 Сущность метода

Сущность метода заключается во взаимодействии нитритов в исследуемой пробе воды с сульфаниловой кислотой в присутствии 1-нафтиламина с образованием красно-фиолетового окрашенного соединения с последующим фотометрическим определением и расчетом массовой концентрации нитритов в пробе исследуемой воды.

6.1.1 Мешающие влияния

Мешающее влияние мутности и цветности пробы исследуемой воды устраняют осветлением пробы гидроокисью алюминия (5.3.18.1).

6.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы — по 5.2 со следующими уточнениями:

Межгосударственные стандартные образцы (МСО) состава водных растворов нитрит-ионов массовой концентрации 1 г/дм^3 с допускаемой относительной погрешностью аттестованного значения при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не более ±2 %.

Колбы мерные 2-200-2 по ГОСТ 1770.

---

* В Российской Федерации — по Р 50.1.060 —2006 «Государственная система обеспечения единства измерений. Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений».

Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61, х. ч.

Натрий азотистокислый (или нитрит натрия) по ГОСТ 4197, ч. д. а.

Реактив Грисса.

6.3 Подготовка к проведению измерений — по 5.3 со следующими уточнениями.

6.3.1 Приготовление основного раствора азотистокислого натрия массовой концентрации нитритов 1 мг/см^3 (при отсутствии МСО по 6.2)

В мерной колбе вместимостью 100 см^3, наполовину заполненной дистиллированной водой (5.2), растворяют 0,1497 г азотистокислого натрия и доводят до метки дистиллированной водой.

Приготовленный раствор консервируют добавлением 1 см^3 хлороформа.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла — не более 1 мес.

Раствор пригоден к использованию, если нет помутнения, хлопьев, осадка.

6.3.2 Приготовление рабочего раствора азотистокислого натрия массовой концентрации нитритов 0,001 мг/см^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 дозатором вносят 0,1 см^3 основного раствора (6.3.1) или стандартного образца состава водных растворов нитрит-ионов номинальной массовой концентрацией 1 г/дм^3 (6.2) и доводят до метки дистиллированной водой (5.2).

Раствор готовят в день использования.

6.3.3 Приготовление 12 %-ного раствора уксусной кислоты

В мерную колбу вместимостью 200 см^3, наполовину заполненную дистиллированной водой (5.2) вносят 25 см^3 ледяной уксусной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора — не более 1 года.

6.3.4 Приготовление реактива Грисса

Применяют готовый реактив по 6.2 или готовят его по ГОСТ 4517 пункт 2.130 на дистиллированной воде.

Срок хранения раствора — не более 2 мес.

6.3.5 Приготовление раствора реактива Грисса в уксусной кислоте

В колбу вместимостью 150 см^3 вносят 100 см^3 12 %-ного раствора уксусной кислоты (6.3.3) и осторожно добавляют 10,0 г реактива Грисса (6.3.4) до растворения.

Срок хранения раствора — не более 2 мес. Признаком непригодности раствора является появление розовой окраски.

6.3.6 Приготовление градуировочных растворов

6.3.6.1 В мерные колбы вместимостью 50 см^3 каждая вносят 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 см^3 рабочего раствора (6.3.2) и доводят до метки дистиллированной водой (5.2).

Массовая концентрация нитритов в приготовленных градуировочных растворах составляет соответственно 0,0; 0,002; 0,004; 0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,30 мг/дм^3.

Градуировочный раствор, не содержащий нитрита (с массовой концентрацией нитрита, равной нулю), является холостой пробой для градуировки.

Градуировочные растворы готовят в день использования.

6.3.6.2 Подготовка градуировочных растворов к измерениям

В каждую колбу с градуировочными растворами (6.3.6.1) прибавляют 2 см^3 раствора реактива Грисса (6.3.5), перемешивают. Через 40 мин выдерживания пробы при комнатной температуре или через 10 мин (при помещении пробы в водяную баню при температуре от 50 °С до 60 °С с последующим охлаждением) проводят измерения по 6.3.7.

6.3.7 Градуировка прибора — аналогична 5.3.17 с учетом применения градуировочных растворов, подготовленных по 6.3.6.2, и измерений их оптической плотности при длине волны 520 нм по отношению к дистиллированной воде по 5.2. Контроль приемлемости и стабильности полученной градуировочной характеристики проводят аналогично 5.3.17.3 и 5.3.17.4.

6.3.8 Подготовка пробы исследуемой воды

К 50 см^3 исследуемой (раздел 3) или осветленной (5.3.18.1) пробы (или к меньшему объему, содержащему не более 0,3 мг нитритов, разбавленному дистиллированной водой по 5.2 до 50 см^3) прибавляют 2 см^3 раствора реактива Грисса (6.3.4), перемешивают. Через 40 мин выдерживания пробы при комнатной температуре или через 10 мин (при помещении пробы в водяную баню при температуре от 50 °С до 60 °С с последующим охлаждением) проводят определение по 6.4.

6.4 Проведение измерений

Измеряют оптическую плотность анализируемой пробы воды (6.3.8), как при построении градуировочной характеристики (6.3.7). В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду (5.2), подготовленную аналогично пробе исследуемой воды (6.3.8).

6.5 Обработка результатов измерений

6.5.1 Массовую концентрацию нитритов в пробе С, мг/дм^3, рассчитывают по 5.5, используя формулу (5).

6.5.2 При необходимости представления результата в пересчете на массовую концентрацию нитритов азота результат, полученный по 6.5.1, умножают на коэффициент 0,304.

6.6 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерения с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 2, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 2

Диапазон измерений массовой концентрации нитритов, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений, полученными в условиях повторяемости при $P = 0,95$) r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при $P = 0,95$) R, %	Показатель точности (границы* относительной погрешности при $P = 0,95$) $\pm\delta$, %
От 0,003 до 0,15 включ.	50	70	50
Св. 0,15 до 0,3 включ.	38	53	38
Св. 0,3 до 30 включ.	25	35	25
* Установленные численные значения границ относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности (в относительных единицах) $U_{отн}$ при коэффициенте охвата $k = 2$.			

6.7 Контроль качества результатов измерений — по 5.7.

6.8 Оформление результатов измерений — по 5.8 с учетом данных таблицы 2.

7 Фотометрический метод определения содержания азота нитритов с использованием 4-аминобензолсульфонамида (метод В)

7.1 Сущность метода

Сущность метода заключается во взаимодействии нитритов в исследуемой пробе с 4-аминобензолсульфонамидом в присутствии ортофосфорной кислоты при значении pH 1,9, с образованием окрашенного соединения с последующим фотометрическим определением и расчетом массовой концентрации азота нитритов в пробе исследуемой воды.

7.1.1 Мешающие влияния

Мешающие влияния оказывают ионы хлора, тиосульфата, железа (III) и полифосфат натрия. Мешающие влияния, устраняют нейтрализацией пробы до значения pH от 6,0 до 8,5 и дальнейшим ее фильтрованием или разбавлением.

7.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы — по 6.2 со следующими уточнениями:

Колбы мерные 2-250-2 по ГОСТ 1770.

Ортофосфорная кислота по ГОСТ 6552, х. ч.

4-аминобензолсульфонамид (или сульфаниламид) ($NH_2C_6H_4SO_2NH_2$) с массовой долей основного вещества не менее 97 %, CAS*: 63-74-1.

N-1(1-нафтил)-1,2-диаминоэтандигидрохлорид ($C_{10}H_7$-NH-CH_2-CH_2-NH_2-2HCl) с массовой долей основного вещества не менее 97 % CAS*: 1465-25-4.

---

* CAS (Chemical Abstracts Service) — код международной классификации химической продукции.

7.3 Подготовка к проведению измерений — по 5.3 со следующими уточнениями:

7.3.1 Приготовление раствора ортофосфорной кислоты молярной концентрации 1,5 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 250 см^3, наполовину заполненную дистиллированной водой (5.2), добавляют пипеткой 25 см^3 ортофосфорной кислоты и перемешивают, охлаждают до комнатной температуры и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла — не более 6 мес.

7.3.2 Приготовление окрашивающего реактива

В химический стакан вместимостью 1000 см^3, наполовину заполненный дистиллированной водой (5.2), добавляют 100 см^3 раствора ортофосфорной кислоты (7.3.1), затем вносят 40,0 г 4-аминобензолсульфонамида и 2,0 г N-1(1-нафтил)-1,2-диаминоэтандигидрохлорида. Раствор переносят количественно в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла при температуре от 2 °С до 8 °С — не более 1 мес.

7.3.3 Приготовление основного раствора нитрита натрия массовой концентрации 100 мг/дм^3 в пересчете на азот

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вносят примерно 750 см^3 дистиллированной воды (5.2), добавляют 0,4922 г нитрита натрия, высушенного при температуре 105 °С в течение 2 ч, и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из темного стекла при температуре от 2 °С до 8 °С — не более 1 мес.

7.3.4 Приготовление рабочего раствора нитрита натрия массовой концентрации 1,00 мг/дм^3 в пересчете на азот

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 пипеткой вносят 5 см^3 основного раствора нитрита натрия (7.3.3) и доводят до метки дистиллированной водой (5.2).

Раствор готовят в день использования.

7.3.5 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят следующим способом: в девять мерных колб вместимостью 50 см^3 каждая вносят рабочий раствор нитрита натрия (7.3.4) в объемах, приведенных в таблице 3, затем разбавляют содержимое каждой колбы дистиллированной водой (5.2) и доводят объем до 40,0 см^3.

Таблица 3 — Приготовление градуировочных растворов и выбор кюветы для измерений в зависимости от концентрации азота

Объем рабочего раствора нитрита натрия по 7.3.4, см^3	Масса нитрита (в пересчете на азот) в градуировочном растворе, мкг	Толщина оптического слоя кюветы, мм
0,00	0,00	50
0,50	0,50	50
1,00	1,00	50
1,50	1,50	50
2,00	2,00	50
2,50	2,50	50
5,00	5,00	10
7,50	7,50	10
10,00	10,00	10

Градуировочный раствор, не содержащий нитрита натрия (с массовой концентрацией нитрита, равной нулю), является холостой пробой для градуировки.

Градуировочные растворы готовят в день использования.

7.3.6 Градуировка прибора — аналогична 5.3.17 с учетом применения градуировочных растворов, приготовленных по 7.3.5, и измерения их оптической плотности при длине волны 540 нм по отношению

к раствору сравнения (дистиллированной воде по 5.2) и применения кювет с толщиной оптического слоя, приведенной в таблице 3. Измерение оптической плотности градуировочных растворов с массой азота нитритов до 2,50 мкг включительно проводят в кюветах с толщиной оптического слоя 50 мм, а с массой азота нитритов свыше 2,50 мкг — в кюветах с толщиной оптического слоя 10 мм, получая, таким образом, две градуировочные характеристики.

7.3.7 Подготовка пробы исследуемой воды

7.3.7.1 Если пробы исследуемой воды содержат взвешенные вещества, то до отбора исследуемой аликвоты пробы их осаждают или фильтруют пробу через мембранный фильтр с порами диаметром 0,45 мкм.

7.3.7.2 В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят пипеткой отобранный объем аликвоты пробы не более 40 см^3 и, при необходимости, доводят дистиллированной водой до 40 см^3, добавляют пипеткой 1,0 см^3 окрашивающего реактива (7.3.2), тщательно перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой (5.2). Перемешивают и дают отстояться. Значение pH раствора должно быть 1,9 ± 0,1.

Примечание — Доведение объема до 40,0 см^3 необходимо чтобы гарантировать значение pH 1,9 ± 0,1 после добавления реактива.

7.3.7.3 Если щелочность пробы высока и pH не достигает значения (1,9 ± 0,1), то после обработки исследуемой аликвоты пробы и доведения исследуемого объема до 40 см^3 перед разбавлением нужно дополнительно ввести раствор ортофосфорной кислоты (7.3.1), чтобы получить необходимое значение pH. Метод допускает содержание гидрокарбонатов до 300 мг/дм^3 в исследуемом объеме 40 см^3 без отклонения от установленного значения pH.

Через 20 мин после добавления реактива проводят измерения по 7.4.

7.3.7.4 Если интенсивность окраски анализируемой аликвоты может помешать измерению оптической плотности, то анализируемую аликвоту обрабатывают вторично по 7.3.7.2, заменив реактив по 7.3.2 на 1 см^3 раствора ортофосфорной кислоты по 7.3.1.

7.4 Проведение измерений

Измеряют оптическую плотность анализируемой пробы воды (7.3.7), как при построении градуировочной характеристики (7.3.6). В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду, подготовленную по 7.3.7.2.

7.5 Обработка результатов измерений

7.5.1 Обработка результатов измерений — по 5.5 с использованием формул (5), (7), (8) и (9).

7.5.2 Полученный результат представляет собой массовую концентрацию азота нитритов (мг/дм^3). При необходимости представления результатов в виде массовой концентрации нитрит-ионов необходимо результат, полученный по 7.5.1, умножить на коэффициент 3,29.

7.6 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерения с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 4, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 4

Диапазон измерений массовой концентрации азота нитритов, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений, полученными в условиях повторяемости при $P = 0,95$) r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при $P = 0,95$) R, %	Показатель точности (границы* относительной погрешности при $P = 0,95$) ± δ, %
От 0,25 до 2,5 включ.	30	42	30
Св. 2,5 до 10,0 включ.	18	25	18
* Установленные численные значения границ относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности (в относительных единицах) $U_{отн}$ при коэффициенте охвата $k = 2$.			

7.7 Контроль качества результатов измерений — по 5.7.

7.8 Оформление результатов измерений — по 5.8 с учетом данных таблицы 4.

8 Фотометрический метод определения содержания азота нитратов с использованием фенолдисульфокислоты (метод Г)

8.1 Сущность метода

Сущность метода заключается во взаимодействии нитратов с фенолдисульфоновой кислотой с образованием нитропроизводных фенола, которые со щелочами образуют окрашенные в желтый цвет соединения, и последующим фотометрическим определением и расчетом массовой концентрации азота нитратов в пробе исследуемой воды.

8.1.1 Мешающие влияния

Определению мешают хлориды в концентрации более 10 мг/дм^3. Их влияние устраняют при подготовке пробы исследуемой воды к анализу добавлением сернокислого серебра. При содержании нитритов более 0,7 мг/дм^3 получают завышенные результаты (обычно в питьевой воде нитриты в этих концентрациях не встречаются).

Определению мешает мутность и цветность воды более 20°—25° цветности. Мешающее влияние мутности и цветности пробы исследуемой воды устраняют осветлением пробы гидроокисью алюминия по 8.3.7.1.

8.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы — по 5.2 со следующими уточнениями.

Межгосударственные стандартные образцы (МСО) состава водных растворов нитрат-ионов массовой концентрации 1 г/дм^3 с допускаемой относительной погрешностью аттестованного значения при доверительной вероятности P = 0,95 не более ±2 %.

Колбы мерные 2-100-2, 2-500-2 по ГОСТ 1770.

Обратный холодильник по ГОСТ 25336.

Квасцы алюмоаммонийные (алюминий-аммоний сернокислый) по ГОСТ 4238.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217, ч. д. а.

Фенол кристаллический, ч. д. а.

Серебро сернокислое по ГОСТ 1277, ч. д. а.

Аммиак водный по ГОСТ 24147.

(Поправка).

8.3 Подготовка к проведению измерений — по 5.3 со следующими уточнениями:

8.3.1 Приготовление основного раствора азотнокислого калия массовой концентрации нитратного азота 0,1 мг/см^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3, наполовину заполненную дистиллированной водой (5.2), вносят 0,7218 г азотнокислого калия, высушенного при температуре (105 ± 2) °С, добавляют 1 см^3 хлороформа и доводят до метки дистиллированной водой.

Допускается приготовление раствора из стандартного образца по 8.2 в соответствии с инструкцией по применению.

Срок хранения раствора — не более 3 мес.

8.3.2 Приготовление фенолдисульфокислоты

В колбу вместимостью 250 см^3, соединенную с обратным холодильником, вносят 25 г кристаллического бесцветного фенола, добавляют 150 см^3 концентрированной серной кислоты, затем колбу нагревают в течение 6 ч на водяной бане.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла с притертой пробкой — не более 1 мес.

8.3.3 Приготовление рабочего раствора азотнокислого калия массовой концентрации нитратного азота 0,01 мг/см^3

В фарфоровую чашку вносят 50 см^3 основного раствора азотнокислого калия (8.3.1), выпаривают досуха на водяной бане, затем к охлажденному сухому остатку добавляют 2 см^3 фенолдисульфоновой кислоты (8.3.2) и тщательно растирают стеклянной палочкой до полного смешивания с сухим остатком. Затем добавляют несколько кубических сантиметров дистиллированной воды, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Допускается приготовление раствора из стандартного образца (8.2), следуя инструкции по приготовлению, разработанной изготовителем.

Раствор готовят в день использования.

8.3.4 Приготовление раствора сернокислого серебра

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3, наполовину заполненную дистиллированной водой (5.2), вносят 4,39 г сернокислого серебра и доводят до метки дистиллированной водой.

1 см^3 раствора приблизительно эквивалентен 1 мг Cl^-.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла с притертой пробкой — не более 1 мес.

8.3.5 Приготовление градуировочных растворов

В мерные колбы вместимостью 50 см^3 каждая вносят 0,0; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5; 2,0; 3,5; 6,0; 10; 15; 20 и 30 см^3 рабочего раствора азотнокислого калия (8.3.3), добавляют по 2 см^3 фенолдисульфоновой кислоты (8.3.2), (5—6) см^3 раствора аммиака по 8.2 и доводят до метки дистиллированной водой (5.2).

Примечание — Если используют мерные колбы вместимостью 100 см^3, количество рабочего раствора удваивают, что соответствует содержанию нитратного азота в градуировочных растворах от 0,1 до 6,0 мг/дм^3 нитратного азота.

Градуировочный раствор, не содержащий нитрата (с массовой концентрацией нитрата, равной нулю), является холостой пробой для градуировки.

Градуировочные растворы готовят в день использования.

8.3.6 Градуировка прибора — аналогична 5.3.17 с учетом применения градуировочных растворов, подготовленных по 8.3.5, и измерения их оптической плотности при длине волны 480 нм по отношению к раствору сравнения (дистиллированной воде по 5.2) с использованием кювет с толщиной оптического слоя от 1 до 5 см.

8.3.7 Подготовка пробы исследуемой воды

8.3.7.1 Устранение мешающих влияний

При значении мутности более 1,5 мг/дм^3 и/или цветности воды более 20°—25° цветности к 150 см^3 пробы исследуемой воды добавляют 3 см^3 суспензии гидроокиси алюминия (5.3.6), пробу тщательно перемешивают и после отстаивания в течение нескольких минут осадок отфильтровывают, первую порцию фильтра отбрасывают.

Определению мешают хлориды в концентрации более 10 мг/дм^3. Их влияние устраняют в процессе подготовки пробы исследуемой воды к анализу (8.3.7.2) добавлением раствора сернокислого серебра (8.3.4).

8.3.7.2 К 10 см^3 или 100 см^3 исследуемой (раздел 3) или осветленной по 8.3.7.1 пробы (содержание нитратного азота в этом объеме не должно превышать 0,6 мг) добавляют раствор сернокислого серебра (8.3.4) в количестве, эквивалентном содержанию хлорид-иона в исследуемой пробе. Выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха (осадок хлорида серебра отфильтровывают в том случае, когда содержание Cl^- превышает 15 мг в определяемом объеме).

После охлаждения сухого остатка добавляют в чашку 2 см^3 раствора фенолдисульфоновой кислоты (8.3.2) и тотчас растирают стеклянной палочкой до полного смешивания с сухим остатком. Добавляют 20 см^3 дистиллированной воды (5.2) и 5—6 см^3 раствора аммиака (8.2) до получения максимальной интенсивности окраски. Окрашенный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой (5.2).

Примечание — Допускается при интенсивном окрашивании пробы использовать колбу вместимостью 100 см^3.

8.4 Проведение измерений

Определение содержания азота нитратов в исследуемой пробе воды (8.3.7) проводят, измеряя оптическую плотность аликвоты пробы, как при построении градуировочной характеристики (8.3.6) с последующим расчетом массовой концентрации (8.5). В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду, подготовленную по 8.3.7.2.

8.5 Обработка результатов измерений

8.5.1 Результаты измерений обрабатывают по 5.5 с использованием формул (5), (7), (8) и (9), используя метрологические характеристики, приведенные в таблице 5.

8.5.2 Полученный по 8.5.1 результат представляет собой массовую концентрацию нитратов азота (мг/дм^3). При необходимости представления результатов в виде массовой концентрации нитрат-ионов необходимо результат, полученный по 8.5.1, умножить на коэффициент 4,43.

8.6 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерения с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 5, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 5

Диапазон измерений массовой концентрации нитратов азота, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений, полученными в условиях повторяемости при $P = 0,95$) r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при $P = 0,95$) R, %	Показатель точности (границы* относительной погрешности при $P = 0,95$) $\pm \delta$, %
От 0,1 до 6,0 включ.	40	56	40
* Установленные численные значения границ относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности (в относительных единицах) $U_{отн}$ при коэффициенте охвата $k = 2$.			

8.7 Контроль качества результатов измерений — по 5.7.

8.8 Оформление результатов измерений — по 5.8 с учетом данных таблицы 5.

9 Фотометрический метод определения содержания нитратов с использованием салициловокислого натрия (метод Д)

9.1 Сущность метода

Сущность метода заключается во взаимодействии нитратов с салициловокислым натрием в сернокислой среде с образованием соли нитросалициловой кислоты, окрашенной в желтый цвет, и последующим фотометрическим определением и расчетом массовой концентрации нитратов в пробе исследуемой воды.

9.1.1 Мешающие влияния

Определению мешают:

- цветность воды, влияние которой устраняют, как указано в 8.3.7.1;
- хлориды концентрации, превышающей 200 мг/дм^3, которые удаляют добавлением раствора сернокислого серебра;
- железо концентрации более 0,5 мг/дм^3, влияние которого может быть устранено добавлением раствора виннокислого калия-натрия.

9.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы — по 8.2 со следующими уточнениями:

Колбы мерные 2-100-2 по ГОСТ 1770.

Кобальт хлористый по ГОСТ 4525, ч. д. а.

Натрий салициловокислый с массовой долей основного вещества не менее 95 %

9.3 Подготовка к проведению измерений — по 8.3 со следующими уточнениями:

9.3.1 Приготовление рабочего раствора нитрат-ионов массовой концентрации 0,01 мг/см^3

Рабочий раствор готовят из МСО состава водных растворов нитрат-ионов (8.2) в соответствии с инструкцией по применению. Например, для приготовления 100 см^3 рабочего раствора в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 1 см^3 СО состава водных растворов нитрат-ионов и доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой

(Поправка).

Раствор готовят в день использования.

9.3.2 Приготовление 30 %-ного раствора виннокислого калия-натрия

В колбе вместимостью 100 см^3 растворяют 30 г виннокислого калия-натрия (5.2) в 70 см^3 дистиллированной воды (5.2).

Срок хранения раствора — не более 6 мес.

9.3.3 Приготовление 0,5 %-ного раствора салициловокислого натрия

В колбе вместимостью 100 см^3 растворяют 0,5 г салициловокислого натрия (9.2) в 100 см^3 дистиллированной воды (5.2).

Раствор готовят в день использования.

9.3.4 Приготовление 40 %-ного раствора гидроокиси натрия

В фарфоровом стакане вместимостью 1000 $см^3$ осторожно при перемешивании растворяют порциями 400 г гидроокиси натрия (5.2) в 600 $см^3$ дистиллированной воды (5.2), охлаждают.

Срок хранения раствора в емкости из полимерных материалов — не более 1 года.

9.3.5 Приготовление градуировочных растворов

В фарфоровые чашки вносят 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0 и 10 $см^3$ рабочего раствора нитратионов (9.3.1) и доводят его объем в чашках до 10 $см^3$, добавляя 10; 9,5; 9,0; 8,0; 7,0; 6,0; 4,0 и 0,0 $см^3$ дистиллированной воды (5.2), прибавляют в каждую чашку по 1 $см^3$ раствора салициловокислого натрия (9.3.3) и выпаривают на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток в каждой чашке увлажняют 1 $см^3$ концентрированной серной кислоты (5.2), тщательно растирают его стеклянной палочкой и оставляют на 10 мин, затем к содержимому каждой чашки добавляют 5—10 $см^3$ дистиллированной воды и количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$. Прибавляют в каждую колбу по 7 $см^3$ 40 %-ного раствора гидроокиси натрия (9.3.4), доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация нитратов в полученных градуировочных растворах соответственно составляет: 0,0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,2 и 2,0 $мг/дм^3$.

Через 10 мин проводят измерения оптической плотности по 9.3.6.

Градуировочный раствор, с массовой концентрацией нитратов, равной нулю, является холостой пробой для градуировки.

Градуировочные растворы готовят в день использования.

9.3.6 Градуировка прибора аналогична 5.3.17 с учетом применения градуировочных растворов, подготовленных по 9.3.5, и измерений их оптической плотности при длине волны (400 ± 20) нм в кювете с толщиной поглощающего слоя от 1 до 5 см относительно дистиллированной воды.

9.3.7 Подготовка проб исследуемой воды

9.3.7.1 Устранение мешающих влияний

Влияние цветности пробы исследуемой воды устраняют, как указано в 8.3.7.1.

Хлориды при массовой концентрации более 200 $мг/дм^3$ удаляют добавлением раствора сернокислого серебра (8.3.4) к 100 $см^3$ пробы исследуемой воды в количестве, эквивалентном содержанию хлорид-ионов. Осадок хлорида серебра отфильтровывают или отделяют центрифугированием.

Примечание — При необходимости устранения влияния железа в концентрации более 0,5 $мг/дм^3$ добавляют 8—10 капель раствора виннокислого калия-натрия (9.3.2) перед выпариванием пробы исследуемой воды в фарфоровой чашке.

9.3.7.2 10 $см^3$ пробы исследуемой воды по 9.3.7.1 помещают в фарфоровую чашку, прибавляют 1 $см^3$ раствора салициловокислого натрия (9.3.3) и выпаривают на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток увлажняют добавлением 1 $см^3$ концентрированной серной кислоты (5.2), тщательно растирают его стеклянной палочкой и оставляют на 10 мин. Затем добавляют 5—10 $см^3$ дистиллированной воды (5.2) и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, прибавляют 7 $см^3$ раствора гидроокиси натрия (9.3.4), доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают. Далее в течение 10 мин после прибавления раствора гидроокиси натрия проводят определение по 9.4, пока окраска пробы не изменилась.

9.4 Проведение измерений

Измеряют оптическую плотность анализируемой пробы воды (9.3.7.2), как при построении градуировочной характеристики (9.3.6). В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду, приготовленную по 9.3.7.2.

9.5 Обработка результатов измерений — по 8.5, с учетом данных таблицы 6 и следующими уточнениями.

Полученный по 8.5.1 результат представляет собой массовую концентрацию нитратов ($мг/дм^3$). При необходимости представления результатов в виде массовой концентрации нитратов азота необходимо результат, полученный по 8.5.1, умножить на коэффициент 0,23.

9.6 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерения с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 6, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 6

Диапазон измерений массовой концентрации нитратов, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений, полученными в условиях повторяемости при P = 0,95) r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при P = 0,95) R, %	Показатель точности (границы* относительной погрешности при P = 0,95) ± δ, %
В питьевой и природной воде			
От 0,1 до 2,0 включ.	20	28	20
Св. 2,0 до 200 включ.	15	21	15
В сточной воде			
От 0,1 до 2,0 включ.	50	70	50
Св. 2,0 до 200 включ.	25	35	25
* Установленные численные значения границ относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности (в относительных единицах) $U_{отн}$ при коэффициенте охвата k = 2.			

9.7 Контроль качества результатов измерений — по 5.7.

9.8 Оформление результатов измерений — по 5.8 с учетом данных таблицы 6.

Библиография

[1] Руководство ЕВРОХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях». 2-е издание, 2000, пер. с англ. – СПб, ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002 г.

УДК 628.1.033:006.354 МКС 13.060.50 NEQ

Ключевые слова: питьевая вода, природная вода, сточная вода, определение минеральных азотсодержащих веществ, содержание аммиака, ионов аммония, нитритов, нитратов, фотометрия, испытания

Редактор *Н.Е. Рагузина*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *О.В. Лазарева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 18.02.2019. Подписано в печать 25.02.2019. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,23.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» для комплектования Федерального информационного фонда стандартов, 117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru