Федеральная служба по гидрометеорологии
и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.367-
2010

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НИТРАТОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИОНСЕЛЕКТИВНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Ростов-на-Дону
2010

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИК Л.В. Боева, канд. хим. наук, Н.С Тамбиева, М.Л. Ворона

3 СОГЛАСОВАН с ГУ «НПО «Тайфун» 31.05.2010
и УМЗА Росгидромета

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 19.07.2010

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 16.24-2010 от 01.03.2010

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.367-2010 03.08.2010

7 ВЗАМЕН РД 52.24.367-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитратов в поверхностных водах суши потенциометрическим методом с ионселективным электродом»

©, Росгидромет, ГУ ГХИ, 2010

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Приписанные характеристики погрешности измерения 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 4
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 4
4.2 Реактивы и материалы 5
5 Метод измерений 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6
7 Требования к квалификации операторов 7
8 Условия выполнения измерений 7
9 Отбор и хранение проб 7
10 Подготовка к выполнению измерений 8
10.1 Приготовление растворов и реактивов 8
10.2 Приготовление градуировочных растворов 8
10.3 Подготовка иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе 10
10.4 Установление градуировочной зависимости 11
10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики 12
11 Выполнение измерений 13
11.1 Выполнение измерений при отсутствии мешающих влияний. 13
11.2 Мешающие влияния и их устранение 14
12 Вычисление результатов измерений 17
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 19
13.1 Общие положения 19
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 19
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб 20
13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 22
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 23

Приложение А (обязательное) Приготовление суспензии гидроксида алюминия 24
Приложение Б (обязательное) Методика приготовления аттестованных растворов нитрата калия АР1-NO_3, АР2-NO_3 и АР3-NO_3 для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитратного азота потенциометрическим методом 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 нитритами, нитратами, аммиаком и ионами аммония. Нитраты являются конечным продуктом минерализации органических азотсодержащих веществ, их содержание в воде, как правило, значительно превышает содержание аммонийного и нитритного азота. В незагрязненных водных объектах концентрация нитратного азота обычно не превышает десятых долей миллиграмма в кубическом дециметре. Для нитратов характерно уменьшение содержания в вегетационный период за счет потребления водными растениями и увеличение осенью при отмирании водных организмов и минерализации органических веществ. Максимальное содержание нитратов наблюдается в зимний период.

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

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НИТРАТОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИОНСЕЛЕКТИВНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Дата введения – 2010-09-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации нитратов в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,03 до 70,0 мг/дм^3 в пересчете на азот (далее - нитратного азота) потенциометрическим методом с ионселективным электродом.

1.2 Допускается выполнение измерений в пробах воды с массовой концентрацией нитратного азота, превышающей 70,0 мг/дм^3, после разбавления дистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация нитратного азота в разбавленной пробе находилась в пределах указанного в 1.1 диапазона концентраций.

1.3 Настоящий руководящий документ предназначен для применения 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 и Б.3, Б.4 (приложение Б).

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 1, 2.

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

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 0,03 до 1,40 включ.	0,001 + 0,0063·X	0,001 + 0,052·X	0,002 + 0,061·X	0,004 + 0,14·X
Св.1,40 до 70,0 включ.	0,0083·X	0,060·X	0,027·X	0,12·X

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95 при учете мешающего влияния хлоридов введением поправок

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 0,03 до 0,60 включ.	0,003 + 0,012·X	0,006 + 0,11·X	0,004 + 0,036·X	0,018 + 0,21·X
Св.0,60 до 70,0 включ.	0,01 + 0,012·X	0,03 + 0,074·X	0,01 + 0,036·X	0,06 + 0,15·X

Предел обнаружения нитратного азота потенциометрическим методом с ионселективным электродом Элис-121 NO_3 при концентрации хлоридов менее 100 мг/дм^3 равен 0,02 мг/дм^3

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией нитратного азота свыше 70,0 мг/дм^3 после соответствующего разбавления границы погрешности измерения массовой концентрации нитратного азота в исходной пробе находят по формуле

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

где $\pm\Delta_1$ - показатель точности измерения массовой концентрации нитратного азота в разбавленной пробе, рассчитанный по зависимостям, приведенным в таблицах 1 и 2;

η - степень разбавления.

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 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Иономер любого типа (например, И-500 по ТУ 4215-002-18294344-02; «Экотест-2000» по ТУ 4215-005-41541647-99 и др.).

4.1.2 Электрод измерительный ЭЛИС-121 NO_3 по ТУ 4215-015-35918409-2007.

4.1.3 Электрод вспомогательный хлорсеребряный ЭВЛ-1М3.1 по ТУ 25.05.2181-77 с минимальной скоростью истечения раствора хлорида калия через ключ (не более 0,5 $см^3$ в сутки) или другого типа с аналогичными характеристиками с двойным электролитическим ключом или внешним электролитическим мостиком.

4.1.4 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

4.1.5 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

4.1.6 Термометры по ГОСТ 29224-91: с диапазоном измерения температур от 0 °С до 50 °С с ценой деления не более 0,5 °С, от 0 °С до 100 °С с ценой деления не более 1 °С.

4.1.7 Государственный стандартный образец состава водных растворов нитрат-ионов ГСО 7258-96 (далее ГСО).

4.1.8 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 $см^3$ – 8 шт.; 250 $см^3$ – 2 шт.

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

4.1.10 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью:

5 $см^3$ – 1 шт.; 10 $см^3$ – 1 шт.; 20 $см^3$ – 1 шт.

4.1.11 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью:

10 $см^3$ – 1 шт.; 25 $см^3$ – 1 шт.; 50 $см^3$ – 2 шт.; 100 $см^3$ – 1 шт.

4.1.12 Мензурка по ГОСТ 1770-74 вместимостью 1000 $см^3$.

4.1.13 Пробирка градуированная, исполнения 1 (коническая) по ГОСТ 1770-74.

4.1.14 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ – 20 шт.; 250 $см^3$ – 1 шт.; 500 $см^3$ – 1 шт.; 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.15 Воронки лабораторные, тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм - 5 шт.

4.1.16 Колбы конические Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 $см^3$ – 5 шт.

4.1.17 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10 и СН-85/15 по ГОСТ 25336-82.

4.1.18 Палочка стеклянная по ГОСТ 27460-87.

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

4.1.20 Магнитная мешалка ПЭ-6100 по ТУ 4321-009-23050963-98.

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

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

4.1.23 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 $дм^3$.

4.1.24 Флакон полиэтиленовый с широким горлом (диаметр не менее 50 мм).

4.1.25 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.26 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

4.1.27 Холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений (кроме измерительного электрода), 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.

4.2.2 Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч.

4.2.3 Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552-80, х.ч.

4.2.4 Калий фосфорнокислый, однозамещенный (дигидрофосфат калия) по ГОСТ 4198-75, х.ч.

4.2.5 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

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

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

4.2.8 Барий хлорид, 2-водный (хлорид бария) по ГОСТ 4108-72, ч.д.а.

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

4.2.10 Вода дистиллированная, по ГОСТ 6709-72.

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

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

4.2.13 Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.

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 измерений

Выполнение измерений основано на изменении потенциала ионселективного электрода в зависимости от активности нитрат-ионов в растворе. Измерения проводят в присутствии буферного раствора – индифферентного электролита, поддерживающего в анализируемом растворе определенное значение pH и ионной силы, что позволяет градуировать прибор в единицах концентрации, а не активности нитрат-ионов. Концентрацию нитрат-ионов (нитратного азота) в пробе находят, исходя из градуировочной зависимости величины электродного потенциала от значения отрицательного логарифма активности (концентрации) нитрат-ионов (pNO_3).

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3 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 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессионального образования, но имеющие стаж работы в лаборатории не менее 2-х лет и освоившие методику.

8 Условия выполнения 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

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. Нитраты относятся к биохимическим нестойким компонентам, поэтому анализ следует проводить в день отбора пробы. При охлаждении до 3–5 °С допускается хранение проб в течение 3 сут. Более длительное хранение проб возможно при замораживании проб.

При определении нитратов непосредственно на водном объекте пробу фильтруют только при наличии в воде значительных количеств взвешенных веществ через бумажный фильтр «белая лента», промытый дистиллированной водой. В том случае, когда пробу предполага-

ется хранить, её фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный двукратным кипячением в дистиллированной воде. Чистые фильтры хранят в плотно закрытом бюксе или полиэтиленовом флаконе с широким горлом в дистиллированной воде. 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 100 $см^3$ (не менее 200 $см^3$, если вода окрашена или загрязнена органическими веществами).

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Фосфатный буферный раствор (pH 2,5–2,6)

В стакане вместимостью 1000 $см^3$ растворяют 176 г однозамещенного фосфорнокислого калия в 750 $см^3$ дистиллированной воды при температуре 50–60 °С. После растворения и охлаждения раствор переносят в мензурку вместимостью 1000 $см^3$. Цилиндром вместимостью 25 $см^3$ добавляют в мензурку 20 $см^3$ ортофосфорной кислоты. Ополаскивают цилиндр небольшим количеством дистиллированной воды и переносят её в ту же мензурку. Палочкой перемешивают содержимое мензурки, доводят объем до 1000 $см^3$ дистиллированной водой и вновь перемешивают.

10.1.2 Насыщенный раствор хлорида калия

В стакан вместимостью 250 $см^3$ добавляют 140 $см^3$ дистиллированной воды и растворяют в ней 60 г хлорида калия при температуре 50–60 °С. После охлаждения используют раствор над осадком для заполнения вспомогательного электрода.

10.1.3 Суспензия гидроксида алюминия

Приготовление суспензии гидроксида алюминия приведено в приложении А.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы готовят из аттестованных растворов с молярной концентрацией нитрат-ионов $1{,}00 \cdot 10^{-1}$; $1{,}00 \cdot 10^{-2}$;

$8{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3. Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложении Б.

10.2.2 Для приготовления градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией нитрат-ионов $5{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3, отбирают пипеткой с одной отметкой 5,00 см^3 аттестованного раствора с молярной концентрацией нитрат-ионов (нитратного азота) $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ моль/дм^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pNO_3 равную 2,30.

10.2.3 Для приготовления градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией нитрат-ионов $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см^3 аттестованного раствора с молярной концентрацией нитрат-ионов (нитратного азота) $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pNO_3 равную 3,00.

10.2.4 Для приготовления градуировочного раствора № 3 с молярной концентрацией нитрат-ионов $4{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 отбирают пипеткой с одной отметкой 5,00 см^3 аттестованного раствора с молярной концентрацией нитрат-ионов (нитратного азота) $8{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pNO_3 равную 3,40.

10.2.5 Для приготовления градуировочного раствора № 4 с молярной концентрацией нитрат-ионов $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см^3 градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией нитрат-ионов (нитратного азота) $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pNO_3 равную 4,00.

10.2.6 Для приготовления градуировочного раствора № 5 с молярной концентрацией нитрат-ионов $4{,}00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3 отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см^3 градуировочного раствора № 3 с молярной концентрацией нитрат-ионов (нитратного азота) $4{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pNO_3 равную 4,40.

10.2.7 Для приготовления градуировочного раствора № 6 с молярной концентрацией нитрат-ионов $1{,}00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3 отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см^3 градуировочного раствора № 4 с молярной концентрацией нитрат-ионов (нитратного азота) $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pNO_3 равную 5,00.

10.2.8 Для приготовления градуировочного раствора № 7 с молярной концентрацией нитрат-ионов $5{,}00 \cdot 10^{-6}$ моль/дм^3 отбирают пипеткой с одной отметкой 5,00 см^3 градуировочного раствора № 4 с молярной концентрацией нитрат-ионов (нитратного азота) $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pNO_3 равную 5,30.

10.2.9 Для приготовления градуировочного раствора № 8 с молярной концентрацией нитрат-ионов $2{,}00 \cdot 10^{-6}$ моль/дм^3 градуированной пипеткой вместимостью 2 см^3 отбирают 2,00 см^3 градуировочного раствора № 4 с молярной концентрацией нитрат-ионов (нитратного азота) $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину pNO_3 равную 5,70.

10.3 Подготовка иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе

10.3.1 Подготовку иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе осуществляют в соответствии с руководством по их эксплуатации или паспортом.

10.3.2 Для предотвращения попадания насыщенного раствора хлорида калия из вспомогательного электрода в градуировочные растворы и пробы на электрод надевается электролитический ключ, заполненный фосфатным буферным раствором, который ежедневно обновляется перед началом работы, либо устанавливается вспомогательный стакан вместимостью 50 см^3 с электролитическим мостиком (П-образная трубка диаметром 5-6 мм).

Стакан и мостик также заполняются фосфатным буферным раствором. Для предотвращения выливания раствора концы мостика после заполнения закрывают плотно скрученными из фильтровальной бумаги пробками. Следует следить, чтобы в мостике не было воздушных пузырей. Вспомогательный электрод и один конец мостика опускают во вспомогательный стакан, второй конец мостика (на нем делают отметку) – в стакан с анализируемой пробой. Перед тем как поместить в стакан с пробой соответствующий отросток мостика или электролитический ключ следует тщательно ополоснуть дистиллированной водой и промокнуть фильтровальной бумагой. Выполнение измерений в пробах с низкой концентрацией нитрат-ионов рекомендуется проводить с использованием мостика.

10.3.3 В перерывах между измерениями вспомогательный электрод хранят в насыщенном растворе хлорида калия, измерительный – в растворе с молярной концентрацией нитрат-ионов (нитратного азота) $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3. Раствор хлорида калия и емкость для хранения вспомогательного электрода следует держать на достаточном удалении от рабочего места (лучше на другом столе).

10.4 Установление градуировочной зависимости

10.4.1 В чистые сухие стаканы вместимостью 50 см^3 с помощью цилиндра вместимостью 50 см^3 помещают по 30 см^3 каждого из градуировочных растворов № 1–8 и приливают к ним пипеткой по 2 см^3 фосфатного буферного раствора. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор перемешивающий элемент, измерительный электрод и вспомогательный электрод с двойным ключом или мостик. Включают мешалку и проводят измерение потенциала измерительного электрода в градуировочных растворах от меньшей концентрации нитрат-ионов ($2{,}00 \cdot 10^{-6}$ моль/дм^3) к большей ($5{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3). Глубина погружения электродов и скорость перемешивания должны быть одинаковыми при всех измерениях. Показания иономера записывают после установления постоянного значения потенциала. Время его установления зависит от концентрации нитрат-ионов в градуировочных растворах и составляет, как правило, от одной до трех минут. Одновременно измеряют и записывают тем-

пературу градуировочных растворов. Разница в температуре для разных градуировочных растворов не должна составлять более 1 °С.

Для каждого градуировочного раствора проводят по два параллельных измерения потенциала. Градуировочную зависимость устанавливают в координатах: значения pNO_3 градуировочных растворов – соответствующие им значения потенциала в милливольтах.

Градуировочную зависимость устанавливают каждый раз при выполнении измерений массовой концентрации нитрат-ионов (нитратного азота) в пробах воды.

10.4.2 По мере старения электрода может происходить некоторое нарушение линейности градуировочной зависимости в области низких концентраций. В таком случае рекомендуется проводить расчет градуировочной характеристики для двух диапазонов: от $pNO_3 = 2{,}30$ до $pNO_3 = 4{,}40$ и от $pNO_3 = 4{,}40$ до $pNO_3 = 5{,}70$.

10.4.3 Если руководством по эксплуатации иономера предусмотрен иной способ установления градуировочной зависимости (градуировки), то допускается устанавливать её в соответствии с руководством к данному иономеру. В том случае, когда градуировочную зависимость для конкретного прибора устанавливают по меньшему числу градуировочных образцов, чем предусмотрено в 10.4.1, после ее установления следует выполнить контроль стабильности градуировочной характеристики в соответствии с 10.5.

10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Средствами контроля являются образцы № 1-8 по 10.2 (не менее трёх), используемые для установления градуировочной зависимости. Градуировочные образцы для контроля стабильности следует выбирать так, чтобы концентрация нитратного азота в них находилась в том же диапазоне, что и концентрация нитратного азота в пробах воды, анализируемых в конкретной лаборатории. Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении условия

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

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

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

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

Значение $X_Г$ и $C_Г$ рассчитывают по формуле (6).

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 измерения. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (2), устанавливают новую градуировочную зависимость, либо проводят измерения в режиме милливольтметра и устанавливают градуировочную зависимость согласно 10.4.1.

11 Выполнение измерений

11.1 Выполнение измерений при отсутствии мешающих влияний

В два чистых сухих стакана вместимостью 50 см^3 вносят по 30 см^3 анализируемой пробы воды и приливают пипеткой по 2 см^3 фосфатного буферного раствора. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в анализируемую пробу перемешивающий элемент, измерительный электрод и вспомогательный электрод с двойным ключом или мостик. Включают мешалку и, после установления постоянного значения потенциала, записывают результат. По окончании измерения электроды отмывают дистиллированной водой; отмывка электродов происходит достаточно быстро при её трехкратной замене. Остатки воды с поверхности электрода удаляют фильтровальной бумагой. Проводят два параллельных измерения потенциала в анализируемой пробе воды.

Температура анализируемой пробы должна быть близка к температуре градуировочных растворов при установлении градуировочной зависимости, допустимая разность составляет не более 2 °С.

11.2 Мешающие влияния и их устранение

11.2.1 Выполнению измерений массовой концентрации нитратионов (нитратного азота) с ионселективным электродом могут мешать органические вещества, сорбирующиеся на поверхности мембраны электрода и изменяющие величину его потенциала таким образом, что результат измерения оказывается существенно завышенным. В природных незагрязненных водах такими веществами обычно являются гуминовые и фульвокислоты, окрашивающие воду в желтый (коричневый) цвет. В загрязненных природных и сточных водах могут присутствовать неокрашенные поверхностно-активные вещества. Для устранения влияния органических веществ пробу обрабатывают суспензией гидроксида алюминия. Для этого к 200 $см^3$ пробы приливают градуированной пробиркой 6 $см^3$ суспензии, перемешивают до обесцвечивания пробы воды и дают отстояться. Фильтруют пробу через бумажный фильтр «белая лента», промытый дистиллированной водой, отбрасывая первую порцию фильтрата. Далее выполняют измерения массовой концентрации нитратного азота в фильтрате согласно 11.1.

При выполнении измерений в окрашенных природных или сточных водах такая обработка является необходимой. При анализе неокрашенных природных вод необходимость обработки следует проверить для каждого типа вод, анализируемых лабораторией.

11.2.2 Наиболее существенное мешающее влияние на результаты определения нитратов потенциометрическим методом с ионселективными электродами (любой марки) оказывают хлориды. Степень мешающего влияния зависит как от концентрации хлоридов, так и концентрации нитратного азота. При низкой концентрации нитратного азота мешающее влияние хлоридов проявляется уже при концентрации их 5-10 $мг/дм^3$ и выше. Чем выше концентрация нитратного азота в пробах, тем меньше влияние хлоридов. Для проведения корректных измерений и расчетов массовой концентрации нитратного азота необходимо знать концентрацию хлоридов. Оценить мешающее влияние хлоридов при определении нитратного азота в конкретных пробах, можно по следующим зависимостям:

$$C_N = 0{,}013 \cdot C_{Cl^-} \quad (3)$$

(при $C_{Cl^-} \leq 160$ $мг/дм^3$)

$$\text{или } C_N = -2{,}3 + 0{,}027 \cdot C_{Cl^-} \quad (4)$$
$$(\text{при } C_{Cl^-} > 160 \text{ мг/дм}^3),$$

где C_N – массовая концентрация нитратного азота, мг/дм^3;
C_{Cl^-} – массовая концентрация хлоридов, мг/дм^3.

Если массовая концентрация нитратного азота в пробе воды, найденная в результате измерений, равна или превышает рассчитанную по уравнениям (3) или (4), мешающим влиянием хлоридов можно пренебречь и результат измерения принимают за концентрацию нитратного азота в анализируемой пробе воды. В противном случае мешающее влияние хлоридов следует учитывать. При концентрации хлоридов выше 2000 мг/дм^3, определение нитратного азота с ионселективным электродом проводить не следует. Если концентрация нитратного азота достаточно велика, можно проводить измерения в пробе, разбавленной таким образом, чтобы концентрация хлоридов стала меньше 2000 мг/дм^3.

Мешающее влияние хлоридов при определенном соотношении массовых концентраций нитратного азота и хлоридов можно учесть введением эмпирических поправок, приведенных в таблице 3. Поправки для промежуточных значений концентрации хлоридов находят методом линейной интерполяции.

Поправка вычитается из результата потенциометрического измерения нитратного азота в присутствии хлоридов. Поправку допускается вводить в том случае, если концентрация хлоридов превышает концентрацию нитратного азота не более, чем в 4000 раз. При более высоком значении отношения концентраций результат измерения с учетом мешающего влияния хлоридов путем введения поправки становится недостоверным. Если после вычитания поправки получают концентрацию нитратного азота ниже допустимой для данной концентрации хлоридов C_X, результат следует записать как «менее C_X, мг/дм^3».

Таблица 3 – Поправки к результату измерения массовой концентрации нитратного азота для устранения мешающего влияния хлоридов

Массовая концентрация хлоридов, мг/дм^3	Поправка, q_1, мг/дм^3	Массовая концентрация хлоридов, мг/дм^3	Поправка, q_1, мг/дм^3	Массовая концентрация хлоридов, мг/дм^3	Поправка, q_1, мг/дм^3
5	0,011	160	0,24	550	0,85
10	0018	170	0,26	600	0,92
15	0,026	180	0,28	650	0,99
20	0,033	190	0,30	700	1,06
25	0,041	200	0,32	750	1,13
30	0,049	220	0,36	800	1,20
35	0,056	240	0,40	850	1,27
40	0,064	260	0,43	900	1,34
45	0,071	280	0,46	950	1,41
50	0,079	300	0,50	1000	1,48
60	0,094	320	0,53	1100	1,62
70	0,11	340	0,56	1200	1,76
80	0,12	360	0,59	1300	1,90
90	0,14	380	0,62	1400	2,04
100	0,15	400	0,65	1500	2,18
110	0,17	420	0,68	1600	2,32
120	0,18	440	0,70	1700	2,46
130	0,20	460	0,73	1800	2,60
140	0,21	480	0,76	1900	2,74
150	0,23	500	0,79	2000	2,88

ВНИМАНИЕ! УКАЗАННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ И ПОПРАВКИ СПРАВЕДЛИВЫ ТОЛЬКО ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛИС-121 NO_3

11.2.3 Мешающее влияние сульфатов существенно меньше, чем влияние хлоридов, однако при концентрации сульфатов более 200 мг/дм^3 и концентрации нитратного азота менее 0,30 мг/дм^3 влияние сульфатов также следует учитывать путем введения поправок (согласно таблице 4). Поправка, учитывающая мешающее влияние сульфатов вводится после введения поправки, учитывающей мешающее влияние хлоридов. Поправку следует вводить в том случае, если измеренная (при отсутствии мешающего влияния хлоридов) или рассчитанная с учетом влияния хлоридов концентрация нитратного азота ниже:

а) 0,10 мг/дм^3 при концентрации сульфатов 200 мг/дм^3 и выше;

б) 0,15 мг/дм^3 при концентрации сульфатов 500 мг/дм^3 и выше;

в) 0,20 мг/дм^3 при концентрации сульфатов 1000 мг/дм^3 и выше;

г) 0,25 мг/дм^3 при концентрации сульфатов 2000 мг/дм^3 и выше;

д) 0,30 мг/дм^3 при концентрации сульфатов от 3000 до 5000 мг/дм^3.

Таблица 4 – Поправки к результату измерения массовой концентрации нитратного азота для устранения мешающего влияния сульфатов

Массовая концентрация сульфатов, мг/дм^3	Поправка, q_2', мг/дм^3	Массовая концентрация сульфатов, мг/дм^3	Поправка, q_2', мг/дм^3	Массовая концентрация сульфатов, мг/дм^3	Поправка, q_2', мг/дм^3
200	0,006	2000	0,032	4000	0,060
500	0,011	2500	0,039	4500	0,067
1000	0,018	3000	0,046	5000	0,074
1500	0,025	3500	0,053	-	-

12 Вычисление результатов измерений

12.1 Значение pNO_3, моль/дм^3, анализируемых проб воды находят по градуировочной зависимости. Молярную концентрацию нитрат-ионов рассчитывают по следующим соотношениям

$$pNO_3 = -\lg [NO_3^-], [NO_3^-] = 10^{-pNO_3}, \quad (5)$$

где $[NO_3^-]$ – молярная концентрация нитрат-ионов, моль/дм^3.

Массовую концентрацию нитратного азота X, мг/дм^3, или нитрат-ионов X_{NO_3}, мг/дм^3, рассчитывают по следующим соотношениям

$$X = 10^{-pNO_3} \cdot 14 \cdot 10^3, \quad (6)$$

$$X_{NO_3} = 10^{-pNO_3} \cdot 62 \cdot 10^3. \quad (7)$$

При отсутствии мешающего влияния хлоридов и/или сульфатов за результат измерения принимают полученное значение X или X_{NO_3}. Если хлориды или сульфаты присутствуют в концентрациях, мешаю-

щих определению нитратов, результат измерения $X_п$ рассчитывают по формулам

$$\overline{X}_п = \overline{X} - q_1 - q_2 \quad (8)$$

$$\text{или } \overline{X}_{пNO_3} = \overline{X}_{NO_3} - 4{,}43q_1 - 4{,}43\ q_2 \quad (9)$$

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

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, \quad (10)$$

$$\overline{X}_{NO_3} \pm \Delta', \text{ мг/дм}^3 \quad (11)$$

$$\text{или } \overline{X}_п \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, \quad (12)$$

$$\overline{X}_{NO_3} \pm \Delta', \text{ мг/дм}^3. \quad (13)$$

где Δ – характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации нитратного азота при доверительной вероятности P=0,95 (см. таблицы 1 и 2);

$\Delta' = 4{,}43 \cdot \Delta$.

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

12.3 Допустимо представлять результат в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_л \quad (14)$$

$$\text{или } \overline{X}_п \pm \Delta_л, \text{ мг/дм}^3 \quad (15)$$

при условии $\Delta_л < \Delta$,

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

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

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

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

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

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

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют измерения в соответствии с разделом 11.

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

$$r_к = \left| X_1 - X_2 \right|, \qquad (16)$$

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

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

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \qquad (17)$$

где σ_r – показатель повторяемости, мг/дм^3 (см. таблицу 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \leq r_п . \qquad (18)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (18) 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 разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

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

13.3.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация нитратного азота в рабочей пробе составляет 0,2 мг/дм^3 и более. В противном случае оперативный контроль проводят методом добавок согласно 13.4. Для введения добавок используют ГСО, либо аттестованный раствор нитратов (приложение Б). При введении поправок к концентрации нитратного азота в разбавленной пробе следует находить поправку, соответствующую концентрации хлоридов или сульфатов также в разбавленной пробе.

13.3.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_{к_1}$ с нормативом контроля $К_1$.

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

$$К_{к_1} = \overline{X}'' + (\eta - 1) \cdot \overline{X}' - \overline{X} - С, \qquad (19)$$

где $\overline{X}''$ - среднее арифметическое значение двух результатов контрольного измерения массовой концентрации нитратного азота в пробе, разбавленной в η раз, с известной добавкой, мг/дм^3;

$\overline{X}'$ - среднее арифметическое значение двух результатов контрольного измерения массовой концентрации нитратного азота в пробе, разбавленной в η раз, мг/дм^3;

$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение двух результатов измерения массовой концентрации нитратного азота в рабочей пробе, мг/дм^3;

С - концентрация добавки, мг/дм^3.

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

$$К_л = \sqrt{\Delta_{л_{X''}}^2 + (\eta-1)^2 \Delta_{л_{X'}}^2 + \Delta_{л_X}^2}\ , \qquad (20)$$

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 характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_{л_{X''}} = 0{,}84 \cdot \Delta_{X''}$, $\Delta_{л_{X'}} = 0{,}84 \cdot \Delta_{X'}$ и $\Delta_{л_X} = 0{,}84 \cdot \Delta_X$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$| К_{к_л} | \le К_л, \qquad (21)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (21) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (21), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.4.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_{к_2}$ с нормативом контроля $К_2$.

13.4.2 Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_{к_2} = \overline{X}''' - \overline{X} - С, \quad (22)$$

где $\overline{X}'''$ – среднее арифметическое значение двух результатов контрольного измерения массовой концентрации нитратного азота в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

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

$$К_2 = \sqrt{\Delta^2_{л_{X'''}} + \Delta^2_{л_X}}, \quad (23)$$

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

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

13.4.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| К_{к_2} | \leq К_2. \quad (24)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (24) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (24), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

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

$$R = 2{,}77\sigma_R, \qquad (25)$$

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

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

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

Приложение А
(обязательное)

Приготовление суспензии гидроксида алюминия

В стакане вместимостью 1000 $см^3$ растворяют 63 г алюмокалиевых квасцов ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Нагревают раствор до 60 °С и при постоянном перемешивании медленно прибавляют 28 $см^3$ концентрированного раствора аммиака. 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.

Приложение Б
(обязательное)
Методика приготовления аттестованных растворов нитрата калия АР1-NO_3, АР2-NO_3 и АР3-NO_3 для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитратного азота потенциометрическим методом

Б.1 Назначение и область применения

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

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1-NO_3	АР2-NO_3	АР3-NO_3
Аттестованное значение молярной концентрации нитратного азота, моль/дм^3	$\pm 1{,}00 \cdot 10^{-1}$	$\pm 1{,}00 \cdot 10^{-2}$	$\pm 8{,}00 \cdot 10^{-3}$
Границы погрешности аттестованного значения молярной концентрации нитратного азота (P=0,95), моль/дм^3	$0{,}0023 \cdot 10^{-1}$	$0{,}0036 \cdot 10^{-2}$	$0{,}032 \cdot 10^{-3}$
Аттестованное значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм^3	1400	140,0	112,0
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации нитратного азота (P=0,95), мг/дм^3	±3	±0,5	±0,4
Аттестованное значение массовой концентрации нитрат-ионов, мг/дм^3	6200	620	496
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации нитрат-ионов (P=0,95), мг/дм^3	±15	±2	±2

Б.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Б.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

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

Б.3.3 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 20 $см^3$ – 1 шт., 25 $см^3$ – 1 шт.

Б.3.4 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82.

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

Б.3.6 Шпатель пластмассовый.

Б.3.7 Чашка выпарительная № 1 или 2 по ГОСТ 9147-80.

Б.3.8 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82 с безводным хлоридом кальция.

Б.3.9 Промывалка.

Б.3.10 Склянки из темного стекла для хранения растворов вместимостью 0,25 $дм^3$.

Б.3.11 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Б.3.12 Холодильник бытовой.

Б.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

Б.4.1 Калий азотнокислый (нитрат калия) по ГОСТ 4217-77, х.ч. Основное вещество KNO_3, массовая доля которого не менее 99,8 %.

Б.4.2 Кальций хлористый обезвоженный (гранулы) по ТУ 6-09-4711-81, ч.

Б.4.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Б.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

Б.5.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-NO_3

Для приготовления аттестованного раствора АР1-NO_3 взвешивают на лабораторных весах в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 2,527 г нитрата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 1 ч и охлажден-

ного 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 молярную концентрацию $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ моль/$дм^3$, массовую концентрацию нитратного азота 1400 мг/$дм^3$; массовую концентрацию нитрат-ионов 6200 мг/$дм^3$.

Б.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-NO_3

Отбирают пипеткой с одной отметкой 25,0 $см^3$ раствора АР1-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 молярную концентрацию $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/$дм^3$; массовую концентрацию нитратного азота 140,0 мг/$дм^3$; массовую концентрацию нитрат-ионов 620 мг/$дм^3$.

Б.5.3 Приготовление аттестованного раствора АР3-NO_3

Отбирают пипеткой с одной отме́ткой 20,0 $см^3$ раствора АР1-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 молярную концентрацию $8{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль/$дм^3$; массовую концентрацию нитратного азота 112,0 мг/$дм^3$; массовую концентрацию нитрат-ионов 496 мг/$дм^3$.

Б.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Б.6.1 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-NO_3

Аттестованное значение молярной концентрации нитратного азота М, моль/$дм^3$; массовой концентрации нитратного азота С, мг/$дм^3$; массовой концентрации нитрат-ионов С′, мг/$дм^3$, рассчитывают по формулам

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

$$C = M \cdot 14{,}01 \cdot 1000, \qquad (Б.2)$$

$$C' = M \cdot 62{,}00 \cdot 1000, \qquad (Б.3)$$

где m – масса навески нитрата калия, г;
V – вместимость мерной колбы, $см^3$;
101,1 – масса моля нитрата калия, г/моль;
14,01 – масса моля азота, г/моль;
62,00 – масса моля нитрат-иона, г/моль.

Расчет погрешности установления молярной концентрации, Δ_{M_1}, моль/$дм^3$; погрешности установления массовой концентрации нитратного азота, Δ_{C_1}, мг/$дм^3$, погрешности установления массовой концентрации нитрат-ионов, $\Delta_{C_1'}$, мг/$дм^3$ аттестованного раствора АР1-NO_3, выполняют по формулам

$$\Delta_{M_1} = M \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}, \qquad (Б.4)$$

$$\Delta_{C_1} = M \cdot 14{,}01 \cdot 1000 \sqrt{\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}, \qquad (Б.5)$$

$$\Delta_{C_1'} = M \cdot 62{,}00 \cdot 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}, \qquad (Б.6)$$

где $\Delta\mu$ – 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.» , %;
Δm – предельная возможная погрешность взвешивания, г;
ΔV – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, $см^3$.

Погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-NO_3 равны

$$\Delta_{M_1} = 0{,}1 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{99{,}8}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0004}{2{,}527}\right)^2 + \left(\frac{0{,}30}{250}\right)^2} = 0{,}00023 \text{ моль/дм}^3;$$

$$\Delta_{C_1} = 0{,}1 \cdot 14{,}01 \cdot 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{99{,}8}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0004}{2{,}527}\right)^2 + \left(\frac{0{,}30}{250}\right)^2} = 3{,}3 \text{ мг/дм}^3;$$

$$\Delta_{C'_1} = 0{,}1 \cdot 62{,}00 \cdot 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{99{,}8}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0004}{2{,}527}\right)^2 + \left(\frac{0{,}30}{250}\right)^2} = 15 \text{ мг/дм}^3.$$

Б.6.2 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов АР2-NO_3 и АР3-NO_3

Аттестованное значение молярной концентрации нитратного азота в растворе M_i, моль/дм^3; массовой концентрации нитратного азота C_i, мг/дм^3; массовой концентрации нитрат-ионов C'_i, мг/дм^3, (i=1, 2) в растворах АР2-NO_3 и АР3-NO_3 рассчитывают по формулам

$$M_i = \frac{M \cdot V_i}{V}, \qquad (Б.7)$$

$$C_i = \frac{M \cdot 14{,}01 \cdot 1000 \cdot V_i}{V}, \qquad (Б.8)$$

$$C'_i = \frac{M \cdot 62{,}00 \cdot 1000 \cdot V_i}{V}, \qquad (Б.9)$$

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

Расчет погрешностей приготовления аттестованных растворов АР2-NO_3 и АР3-NO_3 выполняют по формулам

$$\Delta_{M_i} = M_i \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{M_1}}{M_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_i}}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (Б.10)$$

$$\Delta_{C_i} = M_i \cdot 14{,}01 \cdot 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{C_1}}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_i}}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (Б.11)$$

$$\Delta_{C'_i} = M_i \cdot 62{,}00 \cdot 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{C'_i}}{C'_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{Vi}}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}. \qquad (Б.12)$$

где Δ_{M_i} – погрешность установления молярной концентрации i-того раствора, моль/дм^3;

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

Δ_{C_i} – погрешность установления массовой концентрации нитратного азота в i-том растворе, мг/дм^3;

$\Delta_{C'_i}$ – погрешность установления массовой концентрации нитратионов в i-том растворе, мг/дм^3.

Погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-NO_3 равны

$$\Delta_{M_2} = 0{,}01 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}00023}{0{,}1}\right)^2 + \left(\frac{0{,}06}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}30}{250}\right)^2} = 0{,}000036 \text{ моль/дм}^3,$$

$$\Delta_{C_2} = 0{,}01 \cdot 14{,}01 \cdot 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{3{,}3}{1400}\right)^2 + \left(\frac{0{,}06}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}30}{250}\right)^2} = 0{,}50 \text{ мг/дм}^3,$$

$$\Delta_{C'_2} = 0{,}01 \cdot 62{,}00 \cdot 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{14{,}5}{6200}\right)^2 + \left(\frac{0{,}06}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{250}\right)^2} = 2{,}2 \text{ мг/дм}^3.$$

Погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-NO_3 равны

$$\Delta_{M_3} = 0{,}008 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}00023}{0{,}1}\right)^2 + \left(\frac{0{,}06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0{,}30}{250}\right)^2} = 0{,}000032 \text{ моль/дм}^3,$$

$$\Delta_{C_3} = 0{,}008 \cdot 14{,}01 \cdot 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{3{,}3}{1400}\right)^2 + \left(\frac{0{,}06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0{,}30}{250}\right)^2} = 0{,}45 \text{ мг/дм}^3,$$

$$\Delta_{C'_3} = 0{,}008 \cdot 62{,}00 \cdot 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{14{,}5}{6200}\right)^2 + \left(\frac{0{,}06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{250}\right)^2} = 2{,}0 \text{ мг/дм}^3.$$

Б.7 Требования безопасности

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

Б.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес. Все растворы должен готовить один и тот же исполнитель.

Б.9 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины молярной и массовой концентрации нитратного азота (нитрат-ионов) в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

Б.10 Условия хранения

Б.10.1 Аттестованный раствор АР1-NO_3 следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 1 года.

Б.10.2 Аттестованные растворы АР2-NO_3 и АР3-NO_3 следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 3 мес.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ 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 выполнения измерений **№ 16.24-2010**

Методика выполнения измерений массовой концентрации нитратов в водах потенциометрическим методом с ионселективным электродом,

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

и регламентированная РД 52.24.367-2010 Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

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 - 4.

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

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 0,03 до 1,40 включ.	0,001 + 0,0063·X	0,001 + 0,052·X	0,002 + 0,061·X	0,004 + 0,14·X
Св.1,40 до 70,0 включ.	0,0083·X	0,060·X	0,027·X	0,12·X

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95 при учете мешающего влияния хлоридов введением поправок

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 0,03 до 0,60 включ.	0,003 + 0,012·X	0,006 + 0,11·X	0,004 + 0,036·X	0,018 + 0,21·X
Св.0,60 до 70,0 включ.	0,01 + 0,012·X	0,03 + 0,074·X	0,01 + 0,036·X	0,06 + 0,15·X

Таблица 3 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95 при отсутствии мешающего влияния хлоридов

Диапазон измерений массовой концентрации нитратного азота X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , %	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности P=0,95) R, %
От 0,03 до 1,40 включ.	0,003 + 0,017·X	0,003+ 0,14·X
Св.1,40 до 70,0 включ.	0,023·X	0,17·X

Таблица 4 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95 при учете мешающего влияния хлоридов введением поправок

Диапазон измерений массовой концентрации нитратного азота X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , %	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности P=0,95) R, %
От 0,03 до 0,60 включ.	0,008 + 0,033·X	0,02 + 0,30·X
Св.0,60 до 70,0 включ.	0,03 + 0,033·X	0,08 + 0,20·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 52.24.367-2010.

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

Дата выдачи 01.03.2010 г.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru