Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

РД 52.24.523-2009

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НИТРАТОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С СУЛЬФАНИЛАМИДОМ И N-(1-НАФТИЛ)ЭТИЛЕНДИАМИНА ДИГИДРОХЛОРИДОМ ПОСЛЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ В КАДМИЕВОМ РЕДУКТОРЕ

Ростов-на-Дону
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук, Ю.А. Андреев, О.В. Болотова, В.А. Волненко

3 СОГЛАСОВАН с ГУ «НПО «Тайфун» 08.05.2009 и УМЗА Росгидромета 03.11.2009

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 10.11.2009

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 177.24-2008 от 15.12.2008

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.523-2009 от 16.11.2009

7 ВЗАМЕН Методики выполнения измерений «Определение нитратов восстановлением до нитритов» в «Руководстве по химическому анализу поверхностных вод суши», с. 298

© Росгидромет, ГУ ГХИ, 2009

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Приписанные характеристики погрешности измерений 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.3 Дополнительное оборудование и реактивы для получения кадмия металлического омедненного 6
5 Метод измерения 7
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 7
7 Требования к квалификации операторов 7
8 Условия выполнения измерений 8
10 Подготовка к выполнению измерений 8
10.1 Приготовление растворов и реактивов 8
10.2 Подготовка кадмиевого редуктора 9
10.3 Приготовление градуировочных растворов 11
10.4 Установление градуировочных зависимостей 11
10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики 13
11 Выполнение измерений 13
12 Вычисление и оформление результатов измерений 16
13.1 Общие положения 17
13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб 17
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 18
Приложение А (обязательное) Получение кадмия металлического омедненного 19
Приложение Б (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов нитрата калия АР1-N-NO_3, АР2-N-NO_3, АР3-N-NO_3 для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитратного азота фотометрическим методом 21
Приложение В (обязательное) Приготовление суспензии гидроксида алюминия 27

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 водоемах связано, в основном, с потреблением их водными растениями. Некоторую роль в этом процессе играет денитрификация, т.е. перевод связанного азота в свободное состояние.

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

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

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НИТРАТОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С СУЛЬФАНИЛАМИДОМ И N-(1-НАФТИЛ)ЭТИЛЕНДИАМИНА ДИГИДРОХЛОРИДОМ ПОСЛЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ В КАДМИЕВОМ РЕДУКТОРЕ

Дата введения – 2009-12-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации нитратов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом в диапазоне от 0,005 до 0,800 мг/дм^3 в пересчете на азот (далее – нитратный азот). При анализе проб воды с массовой концентрацией нитратного азота, превышающей 0,800 мг/дм^3, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы водой, не содержащей нитратов.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

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

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

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

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

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

3 Приписанные характеристики погрешности измерений

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

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

Диапазон измерений массовой концентрации нитратного азота X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,005 до 0,010 включ.	0,001	0,001	0,002	0,003
Св. 0,010 до 0,300 включ.	0,001+0,0087·X	0,001+0,048·X	0,034·X	0,004+0,077·X
Св. 0,300 до 0,800 включ.	0,001+0,0087·X	0,018	0,034·X	0,004+0,077·X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией нитратного азота свыше 0,800 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 зависимости, приведенной в таблице 1;

η - степень разбавления.

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

3.2 Значения показателя точности методики используют при:
- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

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

4.1.2 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

4.1.3 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшими пределами взвешивания 200 г и 500 г.

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

4.1.5 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см^3 – 15 шт., 250 см^3 – 1 шт., 500 см^3 – 2 шт., 1000 см^3 – 1 шт.

4.1.6 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см^3 – 6 шт., 2 см^3 – 3 шт., 5 см^3 – 4 шт., 10 см^3 – 2 шт.

4.1.7 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см^3 – 1 шт., 10 см^3 – 2 шт., 20 см^3 – 1 шт., 25 см^3 – 1 шт., 50 см^3 – 1 шт.

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

4.1.9 Пробирки градуированные исполнения 1 (конические) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см^3 – 2 шт.

4.1.10 Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см^3 – 15-20 шт., 500 см^3 – 2 шт.

4.1.11 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 150 $см^3$ – 5 шт., 250 $см^3$ – 2 шт., 600 $см^3$ – 2 шт., 1000 $см^3$ – 2 шт., 2000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.12 Редуктор (рисунок 1).

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

4.1.14 Воронки лабораторные, тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм – 2 шт.

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

4.1.16 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров

4.1.17 Шпатель пластмассовый.

4.1.18 Палочки стеклянные.

4.1.19 Промывалка.

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

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

4.1.22 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.23 Холодильник бытовой.

4.1.24 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

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

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Калий азотнокислый (нитрат калия) по ГОСТ 4217-77, х.ч.

4.2.2 Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, ч.д.а.

4.2.3 N-(1-Нафтил)этилендиамин дигидрохлорид (N-(1-нафтил) этилендиаммоний двухлористый) $C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$, по ТУ 6-09-15-420-80, ч.

4.2.4 Сульфаниламид (стрептоцид), ч.

4.2.5 Натрий азотистокислый (нитрит натрия) по ГОСТ 4197-74, х.ч.

4.2.6 Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, х.ч.

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

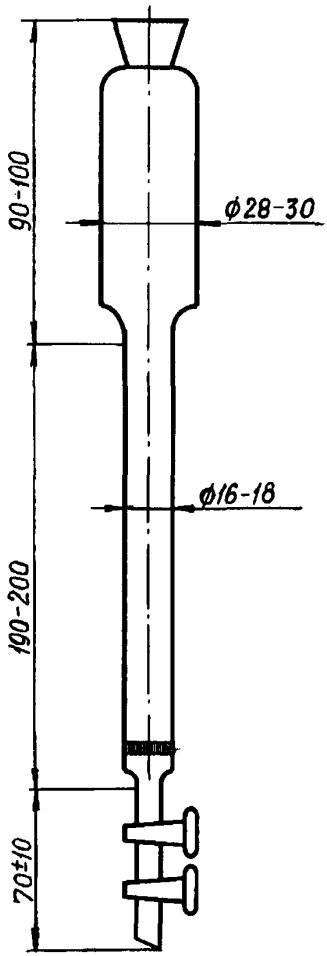
4.2.8 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

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

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

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

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



Размеры даны в миллиметрах

Рисунок 1 - Редуктор

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

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

.

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

4.2.14 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.15 Вода бидистиллированная или деионированная.

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

4.2.17 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.18 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.

4.3 Дополнительное оборудование и реактивы для получения кадмия металлического омедненного

4.3.1 Источник постоянного тока (выпрямитель) любого типа, позволяющий получить напряжение на ячейке 3 В при величине тока не менее 2 А.

4.3.2 Вольтметр постоянного тока по ГОСТ 8711-93, позволяющий измерить напряжение 3 В.

4.3.3 Амперметр постоянного тока по ГОСТ 8711-93, позволяющий измерить ток 1-2 А.

4.3.4 Печь муфельная по ТУ 79 РСФСР 337-72.

4.3.5 Сосуд типа СЦ вместимостью 4-6 $дм^3$ или СП вместимостью 5 $дм^3$ или стакан Н исполнения 1, 2 вместимостью 5000 $см^3$ по ГОСТ 25336-82.

4.3.6 Свинцовая или кадмиевая пластинка площадью 80-100 $см^3$.

4.3.7 Кадмий в палочках, ч. или ч.д.а.; или кадмий гранулированный ч. или ч.д.а., сплавленный виде палочки по ТУ 6-09-5434-88.

4.3.8 Кадмий сернокислый (кадмия сульфат) по ГОСТ 4456-75, ч.д.а.

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

5 Метод измерения

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

Эффективность кадмия как восстановителя значительно возрастает, если он предварительно обработан раствором соли меди. Восстановленная при этом медь оседает на поверхности кадмия, образуя с ним гальваническую пару. Степень восстановления нитратов зависит от pH раствора и максимальна она в слабощелочной среде.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3 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 Работу по получению и омеднению металлического кадмия следует проводить в резиновых перчатках.

6.5 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

6.6 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим и средним профессиональным образованием, 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 температуре 25 °С;

напряжение в сети (220±10) В;

частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

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

9.2 Нитраты относятся к биохимически нестойким компонентом, поэтому анализ должен быть проведен в день отбора пробы. При охлаждении до 3-5 °С допускается хранение проб в течение 3 сут. При консервировании пробы серной кислотой из расчета 0,5 $см^3$ кислоты на 250 $см^3$ пробы допустимо хранение в течение 10 сут. при 3-5 °С и в течение 3 сут. при комнатной температуре. Перед выполнением измерений законсервированную кислотой пробу следует нейтрализовать 10 %-ным раствором гидроксида натрия. Более длительное хранение возможно при замораживании проб.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор хлорида аммония, 5 $г/дм^3$

Растворяют 5 г хлорида аммония в 1 $дм^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив в течение 6 мес.

10.1.2 Раствор N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида

Взвешивают 0,5 г N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида и растворяют его в 0,5 $дм^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев при хранении в темной склянке в холодильнике.

10.1.3 Раствор сульфаниламида, 1 %-ный

Взвешивают 5,0 г сульфаниламида, переносят его в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, добавляют 300 $см^3$ дистиллированной воды и 50 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. После растворения и охлаждения общий объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев при хранении в темной склянке в прохладном месте.

10.1.4 Раствор соляной кислоты 1:1

К 50 $см^3$ дистиллированной воды прибавляют 50 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и перемешивают.

10.1.5 Раствор соляной кислоты, 0,05 моль/$дм^3$

Приливают 4,4 $см^3$ концентрированной соляной кислоты к 1 $дм^3$ дистиллированной воды и перемешивают.

10.1.6 Раствор серной кислоты 1:1

Отбирают сухим цилиндром 50 $см^3$ концентрированной серной кислоты и осторожно, при перемешивании, приливают кислоту к 50 $см^3$ дистиллированной воды, помещенной в термостойкий стакан.

10.1.7 Раствор гидроксида натрия, 10 %-ный

Растворяют 20 г гидроксида натрия в 180 $см^3$ дистиллированной воды. При хранении в полиэтиленовой посуде раствор устойчив.

10.1.8 Кадмий металлический омедненный

Кадмий металлический омедненный получают в соответствии с приложением А.

10.2 Подготовка кадмиевого редуктора

10.2.1 Омедненный кадмий переносят в редуктор, заполненный дистиллированной водой, следя за тем, чтобы он равномерно распределялся по колонке, без пустот и воздушных пузырьков. После заполнения редуктора омедненным кадмием необходимо пропустить через редуктор 1,0-2,0 $дм^3$ стабилизирующего раствора с концентрацией нитратного азота 0,2 мг/$дм^3$. Для его приготовления в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ помещают 0,8 $см^3$ раствора нитрата калия с концентрацией нитратного азота 250 мг/$дм^3$ (методика приготовления раствора нитрата калия приведена в приложении Б), добавляют 20 $см^3$ раствора хлорида аммония, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

10.2.2 Для каждого вновь подготовленного редуктора следует установить оптимальную скорость пропускания пробы. Для этого берут по 100 $см^3$ стабилизирующего раствора и пропускают его через редуктор с различной

скоростью (в интервале от 8 до 14 $см^3$/мин). Первые 60-65 $см^3$ раствора, прошедшего через редуктор, отбрасывают, последующие 25 $см^3$ отбирают мерным цилиндром в коническую колбу, добавляют 1 $см^3$ раствора сульфаниламида и тщательно перемешивают. Через 5 мин прибавляют 1 $см^3$ раствора N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида и вновь тщательно перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды при длине волны 543 нм на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра или при 540 нм на фотометре, снабженном светофильтрами. Оптимальной является скорость, при которой оптическая плотность раствора максимальна.

10.2.3 Для определения степени восстановления редуктора следует сравнить оптическую плотность стабилизирующего раствора, полученного при пропускании его через редуктор с оптимальной скоростью, с оптической плотностью раствора с концентрацией нитритного азота 0,20 мг/$дм^3$, к 25 $см^3$ которого добавлены те же реактивы и в том же количестве, что и к раствору нитратов, пропущенному через редуктор.

При необходимости следует провести измерение оптической плотности холостой пробы и ввести поправку на концентрацию нитратного азота в дистиллированной воде.

Степень восстановления равна $A(NO_3^-)/A(NO_2^-)\cdot 100$, где $A(NO_3^-)$ и $A(NO_2^-)$ – оптические плотности растворов нитрата и нитрита, соответственно, за вычетом оптической плотности холостой пробы. Удовлетворительным считается редуктор, для которого степень восстановления превышает 90 % (допустимо использовать редуктор со степенью восстановления не менее 80 %).

При падении степени восстановления редуктора следует кадмий из колонки перенести в стакан и промыть 300 $см^3$ раствора соляной кислоты с концентрацией 0,05 моль/$дм^3$, затем отмыть кадмий от мелких частиц дистиллированной водой. Промывание кадмия следует проводить до тех пор, пока вода над ним после взбалтывания не останется совершенно прозрачной.

Отмытый кадмий загружают в редуктор и вновь проверяют степень восстановления. Если указанная процедура не приведет к повышению степени восстановления, колонку следует заполнить свежей порцией омедненного кадмия.

Продолжительность работы кадмиевого редуктора зависит от состава анализируемой воды и может достигать 1-2 сотен проб.

10.3 Приготовление градуировочных растворов

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

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

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

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

Градуировочный раствор № 2 хранению не подлежит.

10.3.2 При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочных растворов использовать аттестованные растворы нитратов, приготовленные из нитрата калия (см. приложение Б).

10.4 Установление градуировочных зависимостей

10.4.1 Установление градуировочной зависимости для измерений в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 100 см^3 с помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 5 и 10 см^3 приливают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 и 8,0 см^3 градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией нитратного азота 1,00 мг/дм^3. Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной водой. Массовая концентрация нитратного азота в полученных образцах составит соответственно 0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080 мг/дм^3. К каждому раствору в мерной колбе приливают по 2 см^3 раствора хлорида аммония, перемешивают и далее выполняют измерения согласно 11. Оптическую плотность образцов измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см. Оптическую

плотность холостой пробы вычитают из оптической плотности образцов, содержащих нитраты.

Градуировочные зависимости оптической плотности образцов от массовой концентрации нитратного азота рассчитывают методом наименьших квадратов.

10.4.2 Установление градуировочной зависимости для измерений в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ с помощью градуированных пипеток вместимостью 1; 2 и 5 $см^3$ приливают 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 3,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией нитратного азота 10; 05 $мг/дм^3$. Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной водой. Массовая концентрация нитратного азота в полученных образцах составит соответственно 0; 0,050; 0,101; 0,151; 0,201; 0,302 $мг/дм^3$. Оптическую плотность образцов измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Оптическую плотность холостой пробы вычитают из оптической плотности образцов, содержащих нитраты.

Градуировочные зависимости оптической плотности образцов от массовой концентрации нитратного азота рассчитывают методом наименьших квадратов.

10.4.3 Установление градуировочной зависимости для измерений в кювете с толщиной поглощающего слоя 0,5 см

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ с помощью градуированных пипеток вместимостью 5 и 10 $см^3$ приливают 0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 и 8,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией нитратного азота 10,05 $мг/дм^3$. Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной водой. Массовая концентрация нитратного азота в полученных образцах составит соответственно 0; 0,302; 0,402; 0,503; 0,603 и 0,804 $мг/дм^3$. Оптическую плотность образцов измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 0,5 см. Оптическую плотность холостой пробы вычитают из оптической плотности образцов, содержащих нитраты.

Градуировочные зависимости оптической плотности образцов от массовой концентрации нитратного азота рассчитывают методом наименьших квадратов.

10.4.4 Градуировочные зависимости устанавливают заново при использовании новых партий N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида, сульфаниламида, замене омедненного кадмия в редукторе или замене измерительного прибора.

10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.5.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед анализом серии проб. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 10.4 (не менее 3 для каждой градуировочной зависимости).

Допускается проводить контроль стабильности градуировочной характеристики для одного диапазона измерений, если другие диапазоны не будут использованы для расчета результатов анализа в данной серии проб. Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующих условий

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

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

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

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

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

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

11 Выполнение измерений

11.1 Мерным цилиндром вместимостью 100 см^3 отбирают 100 см^3 анализируемой воды, помещают ее в сухой стакан вместимостью 150 см^3, добавляют 2 см^3 раствора хлорида аммония, перемешивают и пропускают через кадмиевый редуктор с оптимальной скоростью, добавляя пробу порциями объемом 20-30 см^3. Первые 60-65 см^3 пробы, прошедшие через редуктор,

отбрасывают. Следующую порцию раствора объемом 25 $см^3$ отбирают в мерный цилиндр вместимостью 25 $см^3$. Цилиндр предварительно ополаскивают тем же раствором.

Из цилиндра пробу переносят в сухую коническую колбу вместимостью 50 $см^3$, немедленно добавляют 1 $см^3$ раствора сульфаниламида и тщательно перемешивают. Через 5 мин прибавляют 1 $см^3$ раствора N-(1-нафтил) этилендиамина дигидрохлорида и вновь тщательно перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность каждого из полученных растворов на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 543 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – при 540 нм) относительно дистиллированной воды в кювете с толщиной поглощающего слоя 5; 1; см 0,5 см в зависимости от концентрации нитратного азота. Окраска полученных растворов устойчива не более 2 ч.

Если полученное значение оптической плотности превышает значение таковой для последней точки в кювете с толщиной поглощающего слоя 0,5 см, то проводят повторное измерение после разбавления пробы. Для разбавления отбирают аликвоту от 5 $см^3$ до 50 $см^3$ исходной пробы воды пипеткой с одной отметкой, помещают ее в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой, добавляют 2 $см^3$ раствора хлорида аммония и перемешивают. Аликвоту для разбавления следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация нитратного азота в пробе после разбавления находилась в пределах от 0,10 до 0,50 $мг/дм^3$.

Примечание – если известно, что концентрация нитратного азота в пробе превышает 0,5 $мг/дм^3$, целесообразно сразу проводить измерения в разбавленной пробе для продления срока работы редуктора.

11.2 Одновременно с пробами выполняют холостой опыт. Если в пробах нитриты отсутствуют, в качестве холостого опыта используют 25 $см^3$ дистиллированной воды (без пропускания через редуктор), к которой добавляют 1 $см^3$ раствора сульфаниламида, перемешивают, через 5 мин прибавляют 1 $см^3$ раствора N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида, тщательно перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность. В том случае, когда нитраты определяются в разбавленной пробе, холостой выполняют со 100 $см^3$ дистиллированной воды, к которой добавлено 2 $см^3$ раствора хлорида аммония. После пропускания через редуктор, эту воду разбавляют дистиллированной водой в $1/\eta$ раз, где η – степень разбавления анализируемой пробы воды.

11.3 Если в пробе присутствуют нитриты, то в качестве холостого опыта используют 25 $см^3$ анализируемой пробы воды (без пропускания через редуктор), к которой приливают 0,5 $см^3$ раствора хлорида аммония и 1 $см^3$ раствора сульфаниламида и перемешивают. Через 5 мин прибавляют 1 $см^3$

раствора N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида, тщательно перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность. Измерение оптической плотности холостого опыта выполняют в кюветах с той же толщиной поглощающего слоя, что и пробы.

Если анализируемая вода окрашена, следует выполнить измерение собственной оптической плотности воды, к 25 $см^3$ которой добавлено 0,5 $см^3$ раствора хлорида аммония и 1 $см^3$ раствора сульфаниламида. Допускается измерять оптическую плотность пробы после добавления раствора сульфаниламида (до истечения 5 мин), а затем добавлять раствор N-(1- нафтил) этилендиамина дигидрохлорида, возвратив всю пробу обратно в коническую колбу. В том случае, когда выполнение измерений массовой концентрации нитратного азота проводят после разбавления пробы, холостой опыт выполняют на воде, разбавленной в той же пропорции.

11.4 Выполнению измерений мешают значительные количества гумусовых веществ, т.к. они вступают во взаимодействие с медью и кадмием с образованием комплексных соединений, накапливающихся на поверхности металла и нарушающих нормальную работу редуктора. Поэтому при анализе окрашенных вод необходима предварительная обработка исследуемой пробы суспензией гидроксида алюминия, не содержащей нитратов (приготовление суспензии описано в приложении В). Для этого 200-250 $см^3$ анализируемой воды помещают в коническую колбу вместимостью 500 $см^3$, приливают 6-8 $см^3$ суспензии гидроксида алюминия и встряхивают до обесцвечивания жидкости. Дают пробе отстояться несколько минут и фильтруют через бумажный фильтр «белая лента», промытый дистиллированной водой. Первую порцию фильтрата следует отбросить, а из остальной порции отбирают необходимую для анализа аликвоту и проводят определение нитратов, как описано выше.

При достаточно высокой концентрации нитратного азота уменьшить влияние указанных веществ можно разбавлением пробы бидистиллированной водой таким образом, чтобы концентрация нитратного азота после разбавления составляла не менее 0,040 $мг/дм^3$.

После пропускания пробы анализируемой воды с неизвестной массовой концентрацией нитратного азота, либо после пропускания пробы с высокой концентрацией, за которой должна пропускаться проба с низкой концентрацией нитратного азота, редуктор промывают не менее, чем 100 $см^3$ дистиллированной воды с добавлением хлорида аммония.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Рассчитывают оптическую плотность A_x, соответствующую массовой концентрации нитратного азота в анализируемой пробе воды

$$A_x = A - (A_1 - A_2), \quad (3)$$

где A – оптическая плотность анализируемой пробы воды;

A_1 – оптическая плотность холостого опыта;

A_2 – собственная оптическая плотность анализируемой воды; если холостой выполнен с использованием дистиллированной или неокрашенной пробы воды, $A_2 = 0$.

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

Если проводилось разбавление исходной пробы воды, то полученный результат умножают на величину $\eta = 100/V$, где V – аликвота пробы, взятая для выполнения измерений, см^3.

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

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

где $\pm\Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации нитратного азота, мг/дм^3 (см. таблицу 1).

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

12.4 Допустимо представлять результат в виде

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

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

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = 0,84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля 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 погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности).

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

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

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

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

$$К_к = X'' + (\eta - 1) \cdot X' - X - С_д, \qquad (6)$$

где X'' - результат контрольного измерения массовой концентрации нитратного азота в пробе, разбавленной в η раз, с известной добавкой, мг/дм^3;

X' - результат контрольного измерения массовой концентрации нитратного азота в пробе, разбавленной в η раз, мг/дм^3;

X - результат измерения массовой концентрации нитратного азота в рабочей пробе, мг/дм^3;

$С_д$ - концентрация добавки, мг/дм^3.

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

$$K = \sqrt{\Delta^2_{лX''} + (\eta - 1)^2 \cdot \Delta^2_{лX'} + \Delta^2_{лX}} \quad , \qquad (7)$$

где $\Delta_{лX''}$($\Delta_{лX'}$, $\Delta_{лX}$) – 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 для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лX''}=0{,}84\cdot\Delta_{X''}$, $\Delta_{лX'}=0{,}84\cdot\Delta_{X'}$ и $\Delta_{лX}=0{,}84\cdot\Delta_{X}$.

13.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (8)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8) 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

$$R = 2{,}77\sigma_R \qquad (9)$$

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

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно 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)

Получение кадмия металлического омедненного

А1 Приготовление растворов

А.1.1 Раствор сульфата меди

10 г сульфата меди растворяют в 0,5 дм^3 дистиллированной воды.

А.1.2 Раствор сульфата кадмия

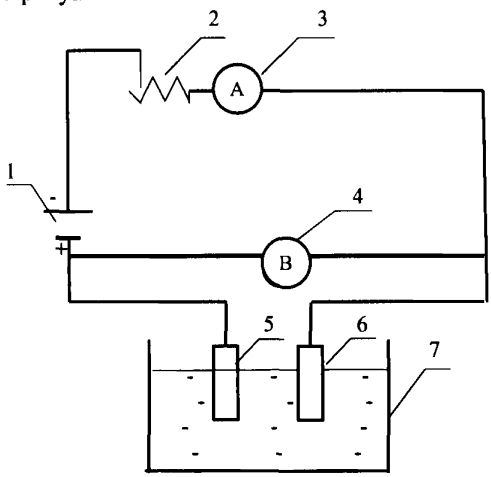
Растворяют 400 г сульфата кадмия в 1 дм^3 дистиллированной воды и доводят pH полученного раствора до 2 по универсальной индикаторной бумаге с помощью серной кислоты.

А.1.3 Раствор соляной кислоты, 0,05 моль/дм^3

Приливают 4,4 см^3 концентрированной соляной кислоты к 1 дм^3 дистиллированной воды и перемешивают.

А.2 Получение электролитического кадмия

Для проведения электролиза собирают установку по схеме, приведенной на рисунке А.1.



1 - источник постоянного тока; 2 - переменное сопротивление; 3 - амперметр; 4 - вольтметр; 5 - анод (кадмиевая палочка, помещенная в мешочек из марли или неплотной ткани); 6 – катод (свинцовая или кадмиевая пластина); 7 - сосуд с раствором сульфата кадмия

Рисунок А.1 - Схема установки для получения кадмия электролизом

Электролит (раствор сульфата кадмия) помещают в сосуд вместимостью 4-6 $дм^3$, в качестве которого могут использоваться сосуды цилиндрической или прямоугольной формы или стаканы (см. 4.3.5). Допустимо использовать аналогичные сосуды из полиэтилена или полипропилена. Высота электролита в сосуде должна быть не менее 12 см, расстояние между электродами не менее 8-10 см, напряжение на ячейке устанавливают 3 В при силе тока в цепи 0,8-1,2 А. Сила тока регулируется глубиной погружения кадмиевой палочки. Во избежание замыкания электроды не должны касаться дна и стенок электролизера.

Образующиеся в процессе электролиза кристаллы собирают пластмассовым шпателем непосредственно с катода. Не следует допускать, чтобы кристаллы скапливались на дне сосуда. Для предотвращения окисления кристаллы кадмия хранят под водой. Дальнейшему измельчению кадмий подвергать не следует.

Вместо свинцовой или кадмиевой пластины в качестве катода можно использовать кадмиевую палочку. В этом случае следует обязательно поставить стеклянную пластину между электродами, т.к. образующиеся на катоде кристаллы вытягиваются по направлению к аноду. Выход кадмия близок к теоретическому и составляет около 2 г/А·ч.

А.3 Омеднение кадмия

Помещают 120 г электролитического кадмия в стакан вместимостью 1 $дм^3$, промывают 300 $см^3$ раствора соляной кислоты 0,05 моль/$дм^3$, затем дистиллированной водой и заливают 500 $см^3$ раствора сульфата меди. Перемешивают до почти полного обесцвечивания раствора сульфата меди (до появления черных мелкодисперсных частиц).

Вместо электролитического кадмия можно использовать также кадмиевые опилки, полученные измельчением кадмиевой палочки грубым напильником или пилой с крупными зубьями. Размер опилок должен быть около 1 мм.

После омеднения кадмий следует тщательно отмыть дистиллированной водой от мелких частиц, не осаждающихся в течение 2-3 с после интенсивного перемешивания кристаллов омеднённого кадмия в стакане с водой.

Хранить омеднённый кадмий следует в закрытой склянке под слоем дистиллированной воды, подкисленной соляной кислотой до pH 3.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов нитрата калия АР1-N-NO_3, АР2-N-NO_3, АР3-N-NO_3 для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитратного азота фотометрическим 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 природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Б1.

Таблица Б.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1-N-NO_3	АР2-N-NO_3	АР3-N-NO_3
Аттестованное значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм^3	250,0	10,00	1,000
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации нитратного азота (P=0,95), мг/дм^3	0,6	0,04	0,006

Б.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Б.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Б.3.2 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см^3 – 1 шт., 250 см^3 – 1 шт., 500 см^3 – 1 шт.

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

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

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

Б.3.6 Палочка стеклянная.

Б.3.7 Шпатель пластмассовый.

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

Б.3.9 Промывалка.

Б.3.10 Склянки из темного стекла для хранения растворов вместимостью 250; 500 $см^3$.

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. с содержанием основного вещества KNO_3 не менее 99,8%.

Б.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Б.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

Б.5.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-N-NO_3

Для приготовления аттестованного раствора АР1-N-NO_3 взвешивают на лабораторных весах в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,4510 г нитрата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки на колбе и перемешивают. Переносят раствор в склянку из темного стекла с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию нитратного азота 250,0 $мг/дм^3$.

Б.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-N-NO_3

Отбирают пипеткой с одной отметкой 20,0 $см^3$ раствора АР1-N-NO_3 и переносят его в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

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

Б.5.3 Приготовление аттестованного раствора АР3-N-NO_3

Отбирают пипеткой вместимостью 10 $см^3$ с одной отметкой 10,0 $см^3$ раствора АР2-N-NO_3 и переносят его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию нитратного азота 1,00 $мг/дм^3$.

Б.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

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

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

$$C_1 = \frac{m \cdot 14{,}01 \cdot 1000 \cdot 1000}{V \cdot 101{,}1}, \qquad (Б.1)$$

где m – масса навески нитрата калия, г;

V – вместимость мерной колбы, $см^3$;

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

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

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

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, $см^3$.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР1-N-NO_3 равна

$$\Delta_1 = 250 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,4510}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 0,59 \text{ мг/дм}^3.$$

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

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

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \qquad (Б.3)$$

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

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

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

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2}, \qquad (Б.4)$$

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

Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР2-N-NO_3 равна

$$\Delta_2 = 10,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,59}{250}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,5}{500}\right)^2} = 0,039 \text{ мг/дм}^3.$$

Б.6.3 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР3-N-NO_3

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

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_3}{V_4}, \qquad (Б.5)$$

где C_2 – приписанное раствору АР2-N-NO_3 значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм^3;

V_3 – объем раствора АР2-N-NO_3, отбираемый пипеткой, см^3;

V_4 – вместимость мерной колбы, см^3.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-N-NO_3 Δ_3, мг/дм^3, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_3}}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_4}}{V_4}\right)^2}, \qquad (Б.6)$$

где Δ_{V_3} – предельное значение возможного отклонения объема V_3 от номинального значения, см^3;

Δ_{V_4} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР3-N-NO_3 равна

$$\Delta_3 = 1{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}039}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2} = 0{,}006 \text{ мг/дм}^3.$$

Б.7 Требования безопасности

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

Б.8 Требования к квалификации операторов

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

Б.9 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации нитратного азота, погрешности ее установления и даты приготовления.

Б.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-N-NO_3 следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

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

Аттестованный раствор АР3-N-NO_3 хранению не подлежит.

Приложение В
(обязательное)

Приготовление суспензии гидроксида алюминия

В стакане вместимостью 1 дм^3 растворяют 63 г алюмокалиевых квасцов ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) в 500 см^3 дистиллированной воды. Нагревают раствор примерно до 60 °С и при постоянном перемешивании медленно прибавляют 28 см^3 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.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙИНСТИТУТ

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 **№ 177.24-2008**

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

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт

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

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 и 2.

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

Диапазон измерений массовой концентрации нитратного азота X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,005 до 0,010 включ.	0,001	0,001	0,002	0,003
Св. 0,010 до 0,300 включ.	0,001+0,0087·X	0,001+0,048·X	0,034·X	0,004+0,077·X
Св. 0,300 до 0,800 включ.	0,001+0,0087·X	0,019	0,034·X	0,004+0,077·X

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

Диапазон измерений массовой концентрации нитратного азота X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мг/дм^3
От 0,005 до 0,010 включ.	0,003	0,003
Св. 0,010 до 0,300 включ.	0,003+0,024·X	0,003+0,13·X
Св. 0,300 до 0,800 включ.	0,003+0,024·X	0,050

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.523-2009.

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

Дата выдачи свидетельства 15.12.2008.



Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru