ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
(РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.380-
2006

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НИТРАТОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С РЕАКТИВОМ ГРИССА ПОСЛЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ В КАДМИЕВОМ РЕДУКТОРЕ

Ростов-на-Дону
2006

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт»

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

3 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета

4 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано ГУ «Гидрохимический институт» 15.09.2005 г. N 31.24-2005 .

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ ЦКБ ГМП за номером РД 52.24.380-2006

6 ВЗАМЕН РД 52.24.380-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитратов в водах фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редукторе»

Введение

Азот относятся 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.

Минеральные формы азота в водных объектах представлены, главным образом нитритами, нитратами, аммиаком и ионами аммония.

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.

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 РЕАКТИВОМ ГРИССА ПОСЛЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ В КАДМИЕВОМ РЕДУКТОРЕ

Дата введения 2006-04-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации нитратного азота в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод фотометрическим методом в диапазоне от 0,010 до 0,300 мг/дм^3 в пересчете на азот. При анализе проб воды с массовой концентрацией нитратного азота, превышающей 0,300 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.

Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.

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 таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

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 при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,010 до 0,080 включ	0,001+0,08 X	0,002+0,12 X	0,001+0,20 X	0,004+0,24 X
Св 0,080 до 0,300 включ	0,002+0,08 X	0,003+0,11 X	0,001+0,05 X	0,006+0,24 X

При выполнении измерений нитратного азота в пробах с массовой концентрацией свыше 0,300 мг/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ - погрешность измерения концентрации нитратного азота в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения нитратного азота фотометрическим методом с реактивом Грисса равен 0,005 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

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

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

4.1.2 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104-2001.

4.1.3 Весы технические лабораторные 4 класса точности по ГОСТ 29329-92 с пределом взвешивания 200 г, 500 г.

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

4.1.5 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью:

100 см^3 – 4 шт.
250 см^3 – 1 шт.
1000 см^3 – 1 шт.

4.1.6 Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью:

2 см^3 – 3 шт.
5 см^3 – 1 шт.
10 см^3 – 1 шт.

4.1.7 Пипетки с одной отметкой не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29169-91 вместимостью:
5 $см^3$ – 1 шт.
10 $см^3$ – 1 шт.
20 или 25 $см^3$ – 1 шт.

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

4.1.9 Колбы конические по ГОСТ 25336-82 вместимостью:
50 $см^3$ – 10-15 шт.
500 $см^3$ – 1 шт.

4.1.10 Стаканы химические по ГОСТ 25336-82 вместимостью:
150 $см^3$ – 4 шт.
250 $см^3$ – 1 шт.
500 $см^3$ – 1 шт.
1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.11 Редуктор (рисунок 1) – 1 шт.

4.1.12 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

4.1.13 Шкаф сушильный общелабораторного назначения – 1 шт.

4.1.14 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм – 1 шт.

4.1.15 Ступка фарфоровая по ГОСТ 9147-80 – 1 шт.

4.1.16 Чашка фарфоровая по ГОСТ 9147-80 – 1 шт.

4.1.17 Эксикатор по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

4.1.18 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров – 1 шт.

4.1.19 Шпатель пластмассовый – 1 шт.

4.1.20 Баня водяная

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

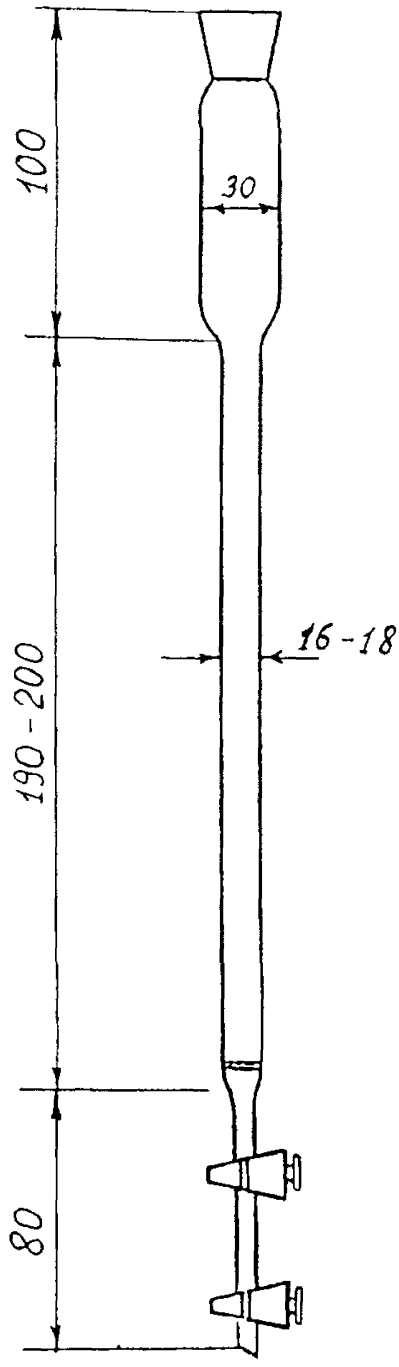


Рисунок 1 – Редуктор

4.2 Реактивы и материалы

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

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

4.2.3 Реактив Грисса по ТУ 6-09-3569-74, ч.д.а. или кислота сульфаниловая по ГОСТ 5821-78, ч.д.а. и 1-нафтиламин , ч.д.а.

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

4.2.5 Уксусная кислота ледяная по ГОСТ 61-75, х.ч.

4.2.6 Соляная кислота по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

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

4.2.8 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.9 Вода бидистиллированная или деионированная.

4.2.10 Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.11 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.

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

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

4.3 Дополнительное оборудование и реактивы для кадмия омедненного

4.3.1 Источник постоянного тока 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 Сосуд стеклянный или пластмассовый вместимостью 3-5 $дм^3$, диаметром не менее 17 см.

4 3 5 Свинцовая или кадмиевая пластинка площадью 80 100 $см^3$

4 3 6 Кадмий в палочках по ТУ 6-09-3097-78, ч или ч д а или кадмий гранулированный, сплавленный в виде палочки по ТУ 6-09-3095-78 ч или ч д а

4 3 7 Кадмий сернокислый (кадмия сульфат) по ГОСТ 4456 75 ч д а

4 3 8 Медь сернокислая, 5-водная (меди сульфат) по ГОСТ 4165-78, ч д а

4 3 9 Серная кислота по ГОСТ 4204-77, ч д а

5 Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации нитратов фотометрическим методом основано на восстановлении нитратов металлическим кадмием до NO_2 и последующем определении образующихся нитритов по цветной реакции с реактивом Грисса Максимум оптической плотности в спектре полученного при этом азокрасителя наблюдается при 520 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 государственных 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 1 007-76

6 3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12 1 005-88

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 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 производится в соответствии с ГОСТ 17 1 5 05-85 и ГОСТ Р 51592-2000 Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17 1 5 04-81 и ГОСТ Р 51592-2000 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 пробы не менее 200 $см^3$

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. Более длительное хранение возможно при замораживании пробы.

Использование каких-либо консервантов при определении нитратов не является эффективным.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор хлорида аммония, 5 г/дм^3

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

10.1.2 Раствор реактива Грисса

Приготовление из готового препарата.

В бюксе взвешивают на технических весах 10 г сухого, растертого в ступке до однородной массы, реактива Грисса и растворяют его в 100 см 12 % раствора уксусной кислоты. Раствор фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». Хранят в склянке из темного стекла с притертой или полиэтиленовой пробкой в холодильнике не более недели. При комнатной температуре допустимо хранение не более 2 суток.

Приготовление из 1-нафтиламина и сульфаниловой кислоты

Раствор сульфаниловой кислоты. Взвешивают на технических весах 2,0 г сульфаниловой кислоты и растворяют её в 300 см^3 12 %-ного раствора уксусной кислоты. Для ускорения растворения смесь можно слегка подогреть в горячей воде. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев при хранении в темном месте.

Раствор 1-нафтиламина. В бюксе взвешивают 0,1 г 1-нафтиламина, растворяют его в нескольких каплях ледяной уксусной кислоты, добавляют 150 см 12 %-ного раствора уксусной кислоты и перемешивают. Раствор фильтруют и хранят в темной склянке в прохладном месте не более месяца.

Раствор реактива Грисса готовят, смешивая равные объемы растворов сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина. Раствор используют в день приготовления.

10.1.3 Раствор уксусной кислоты, 12 %-ный

К 440 см^3 дистиллированной воды приливают 60 см^3 ледяной уксусной кислоты и перемешивают. Хранят в склянке с притертой пробкой.

10.1.4 Раствор соляной кислоты, 0,05 моль/дм^3

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

10.1.5 Кадмий металлический омедненный

Получение кадмия металлического омедненного описано в Приложении А.

10.2 Подготовка кадмиевого редуктора

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 азота 250 мг/дм^3 (Приложение Б), добавляют 20 см^3 раствора хлорида аммония, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

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 в коническую колбу, добавляют 1,5 см^3 реактива Грисса и через 40 мин измеряют оптическую плотность. Оптимальной является скорость, при которой оптическая плотность раствора максимальна.

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 0,2 мг/дм^3, к 25 см^3 которого добавлено 1,5 см^3 реактива Грисса. При необходимости следует провести определение холостой пробы и ввести поправку на содержание нитратов в дистиллированной воде.

Степень восстановления (%) равна $A(NO_3^-)/A(NO_2^-)$ 100, где $A(NO_3^-)$ и $A(NO_2^-)$ – оптические плотности растворов нитрата и нитрита, за вычетом оптической плотности холостой пробы. Удовлетворительным считается редуктор, для которого степень восстановления превышает

90 %

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 сотен проб.

10.3 Приготовление градуировочных растворов

10.3.1 Градуировочные растворы готовят из стандартного образца (ГСО) с 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 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 25,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация нитратного азота в градуи-

ровочном растворе № 2 составляет 2,51 мг/дм^3.

Градуировочный раствор № 2 следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 2 сут.

10.3.2 При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочных растворов использовать аттестованные растворы нитратов, приготовленные из нитрата калия. Методика приготовления аттестованных растворов приведена в Приложении Б.

10.4 Установление градуировочных зависимостей

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 100 см^3 с помощью градуированных пипеток вместимостью 2 и 5 см^3 приливают 0; 0,4; 0,8; 1,6; 2,4; 3,2 см^3 градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией нитратного азота 2,51 мг/дм^3 и 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 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 растворах составит соответственно 0; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080; 0,101; 0,151; 0,201; 0,251; 0,302 мг/дм^3.

К каждому раствору в мерной колбе приливают по 2 см^3 раствора хлорида аммония, перемешивают проводят определение нитратов, как описано в разделе 11.

Образы с концентрацией нитратного азота от 0,010 до 0,080 мг/дм^3 измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см, образцы с концентрацией от 0,080 до 0,300 мг/дм^3 в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта измеряют в обеих кюветах. Значение оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности образцов для градуировки.

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

Градуировочную зависимость устанавливают при использовании новой партии реактива Грисса и при замене измерительного прибора или редуктора, но не реже 1 раза в квартал.

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 второй диапазон не будет использован для расчета результатов анализа в данной серии проб. Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующих условий:

$$|X - C| \le \sigma_R, \qquad (1)$$

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

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

σ_R – показатель воспроизводимости для концентрации C, мг/дм^3 (таблица 1).

Если условие стабильности не выполняется для одного образца для градуировки, 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 (1), устанавливают новую градировочную зависимость.

10.5.2 При выполнении условия (1) 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 отфильтрованную анализируемую воду, 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 1,5 $см^3$ раствора реактива Грисса и тщательно перемешивают. Через 40 мин измеряют оптическую плотность пробы при длине волны 520 нм на спектрофотометрах или фотометрах с непрерывной разверткой спектра (на фотометрах, снабженными светофильтрами, при 540 нм) относительно дистиллированной воды в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 или 5 см в зависимости от концентрации нитратов. Окраска полученных растворов устойчива не более 2 ч.

Если измеренное значение оптической плотности пробы превышает таковое для последней точки градуировочной зависимости для кюветы с толщиной поглощающего слоя 5 см, то проводят измерение оптической плотности в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Если же полученное значение оптической плотности превышает значение таковой для последней точки в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см,

то проводят повторное измерение после разбавления пробы. Для разбавления отбирают аликвоту от 5 до 50 $см^3$ исходной пробы воды пипеткой с одной отметкой, помещают аликвоту в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой, добавляют 2 $см^3$ раствора хлорида аммония и перемешивают. Отбираемую для разбавления аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация нитратного азота в пробе после разбавления находилась в пределах от 0,100 до 0,300 $мг/дм^3$.

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 приливают 0,5 $см^3$ раствора хлорида аммония и 1,5 $см^3$ раствора реактива Грисса. 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.

Если в пробе присутствуют нитриты, то в качестве холостого используют 25 $см^3$ анализируемой пробы воды (без пропускания через редуктор), к которой приливают 0,5 $см^3$ раствора хлорида аммония и 1,5 $см^3$ раствора реактива Грисса. Если вода окрашена, следует выполнить измерение собственной оптической плотности воды, к которой добавлено 0,5 $см^3$ раствора хлорида аммония и 1,5 $см^3$ раствора сульфаниловой кислоты.

В том случае, когда пробы для определения нитратов разбавлялась дистиллированной водой перед пропусканием через редуктор, холостой опыт выполняют на воде, разбавленной в той же пропорции.

Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

11.3 Определению 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).

200-250 $см^3$ анализируемой воды помешают 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 нитратов 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 каждой новой пробы анализируемой воды с неизвестной массовой концентрацией нитратного азота редуктор промывают не менее, чем 100 см^3 дистиллированной воды с хлоридом аммония.

12 Вычисление результатов измерений

12.1 Рассчитывают оптическую плотность (A_x), соответствующую массовой концентрации нитратного азота в анализируемой аликвоте пробы воды:

$$A_x = A - (A_1 - A_2), \qquad (2)$$

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 градуировочной зависимости находят массовую концентрацию нитратного азота в анализируемой воде 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 анализа, см^3.

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

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

где Δ – характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации нитратного азота (таблица).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности

12 3 Допустимо представлять результат в виде

$$X \pm \Delta_л (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \quad (4)$$

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

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = 0,84 \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13 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 среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности)

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

$$K_к = X'' + (\eta-1)\,X' - X - C_o. \qquad (5)$$

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

$$K = \sqrt{\Delta_{1X}^2 + (\eta-1)^2\Delta_{1X}^2 + \Delta_{1X}^2}\ , \qquad (6)$$

где Δ_{1X}, (Δ_{1X} и Δ_{1X}) – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая содержанию нитратного азота в разбавленной пробе с добавкой (X''), (разбавленной пробе (X'), рабочей пробе (X), мг/дм^3.

13.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K\ , \qquad (7)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

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 рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R. \qquad (8)$$

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725 – 6-2002.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

Получение омедненного кадмия

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

400 г сульфата кадмия растворяют 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

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

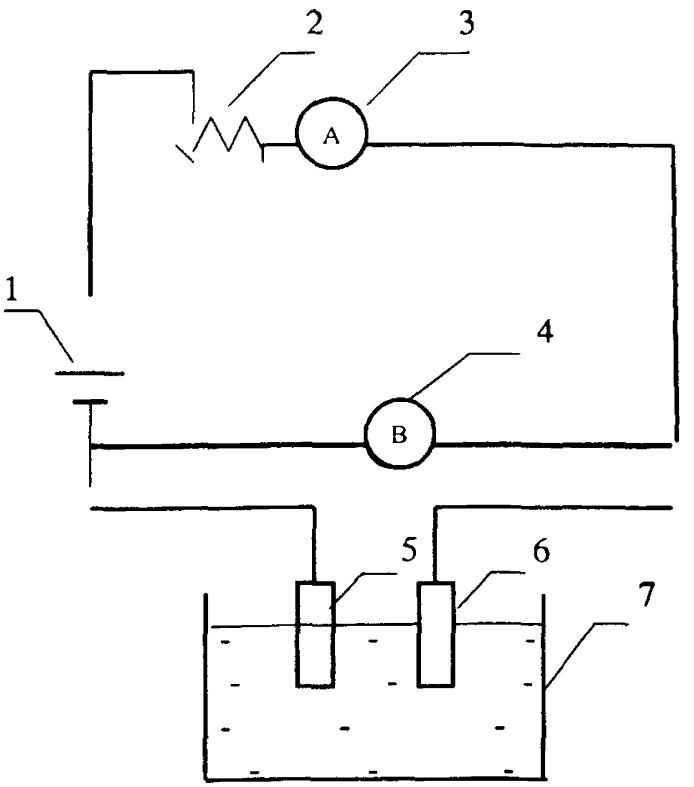
А.2 Получение электролитического кадмия

Для проведения электролиза собирают установку по схеме, приведенной на рисунке 2.

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 свинцового катода можно взять 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.



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

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.

А.3 Омеднение кадмия

120 г электролитического кадмия или кадмиевых опилок помещают 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).

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

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

Приложение Б
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации нитратного азота фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редукторе АР1-N-NO_3, АР2-N-NO_3, АР3-N-NO_3

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов нитратов, предназначенных для установления градуировочных зависимостей и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитратов в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редукторе.

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А1.

Таблица Б 1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов нитритов

Характеристика	Единицы измерения	Шифр аттестованного раствора		
		АР1-N-NO_3	АР2-N-NO_3	АР3-N-NO_3
Аттестованное значение концентрации нитратного азота	мг/дм^3	250,0	10,00	2,50
Предел возможных значений погрешности установления концентрации нитратного азота (P=0,95)	мг/дм^3	0,6	0,04	0,02

Б.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Б.3.1 Весы аналитические не ниже 2 класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Б.3.2 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Б.3.3 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 250 $см^3$ – 1 шт.
500 $см^3$ – 2 шт.

Б.3.4 Пипетка с одной отметкой не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ – 1 шт.
20 $см^3$ – 1 шт.

Б.3.5 Стаканчик для взвешивания (бюкс) по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

Б.3.6 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Б.3.7 Шпатель пластмассовый.

Б.3.8 Эксикатор по ГОСТ 25336-82.

Б.3.9 Промывалка.

Б.3.10 Кальций хлористый обезвоженный (гранулы) для эксикатора по ТУ 6-09-4711-81, ч.

Б.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

Б.4.1 Калий азотнокислый (калия нитрат) по ГОСТ 4217-77, х.ч. (допустимо ч.д.а.)

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 нитратов АР1-N-NO_3 на аналитических весах взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,451 г KNO_3, предварительно высушенного в сушильном шкафу при 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 нитритного 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 5 см^3 с одной отметкой 5,0 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 2,50 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 – молярная масса азота и нитрата калия, соответственно, г/моль.

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

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

где C_1 – приписанное раствору АР1-N-NO_3 значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм^3;

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

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

m – масса навески нитрата калия, г;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3;

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

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-N-NO_3

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

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

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

где C_2 – приписанное раствору АР1-N-NO_3 значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм^3;

Δ_1 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-N-NO_3, мг/дм^3;

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

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

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3;

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

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-N-NO_3

$$\Delta_2 = 10{,}00 \sqrt{\left(\frac{0{,}59}{250}\right)^2 + \left(\frac{0{,}06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0{,}4}{500}\right)^2} = 0{,}039 \text{ мг/дм}^3.$$

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

$$C_3 = \frac{C_1 V_1}{V_3}, \qquad (Б.5)$$

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

V_3 – вместимость мерной колбы, см^3.

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

$$\Delta_3 = C_3 \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2}, \qquad (Б.6)$$

где C_3 – приписанное раствору АР1-N-NO_3 значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм^3;

Δ_1 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-N-NO_3, мг/дм^3;

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

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см^3;

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3;

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

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-N-NO_3

$$\Delta_3 = 2{,}5 \sqrt{\left(\frac{0{,}59}{250}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0{,}4}{500}\right)^2} = 0{,}016 \text{ мг/дм}^3.$$

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 шифра 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 не более 6 мес.

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

АР2-N-NO_3 следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 2 сут.

Приложение В
(обязательное)

Приготовление суспензии гидроксида алюминия

63 г алюмокалиевых квасцов ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды в стакане вместимостью 1 $дм^3$, 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 отсутствия нитратного азота в промывной жидкости.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

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

Факс (8632) 22-44-70
Телефон (8632) 22-66-68
E-mail ghi@aaanet ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 31.24-2005

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации нитратов в водах фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редукторе*
разработанная *ГУ «Гидрохимический институт» (ГУ ГХИ)*
и регламентированная *РД 52 24 380-2006*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8 563-96 с изменениями 2002 г
Аттестация осуществлена по результатам *экспериментальных исследовании*

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками

1 Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих (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 при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,010 до 0,080 включ	0,001+0,08 X	0,002+0,12 X	0,001+0,20 X	0,004+0,24 X
Св 0,080 до 0,300 включ	0,002+0,08 X	0,003+0,11 X	0,001+0,05 X	0,006+0,24 X

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной 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 (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности P=0,95) R, мг/дм^3
От 0,010 до 0,080 включ.	0,003+0,22·X	0,005+0,33 X
Св. 0,080 до 0,300 включ	0,005+0,22·X	0,008+0,30 X

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 среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52 24 380-2006.

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

Дата выдачи свидетельства 15 июня 2005 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А А Назарова

gost.e-ecolog.ru