ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
(РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.381-
2006

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НИТРИТОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С РЕАКТИВОМ ГРИССА

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 СОГЛАСОВАН с Начальником УМЗА и ГУ «ЦКБ ГМП» Росгидромета

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 27 марта 2006 г.

5 АТТЕСТОВАН ГУ «Гидрохимический институт», свидетельство об аттестации № 32.24-2005 от 30 августа 2005 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ ЦКБ ГМП за номером РД 52.24.381-2006 30.03.2006

Внесен в Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора за номером ФР. 1.31.2006.02522

7 ВЗАМЕН РД 52.24.381-95 «Методические указания. Методика выполнения массовой концентрации нитритов в водах фотометрическим методом с реактивом Гриесса»

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.

Появление нитритов в природных водах связано, главным образом, с процессами минерализации органических веществ и нитрификации. Они являются промежуточным продуктом биохимического окисления аммиака или восстановления нитратов.

Нитриты – неустойчивые компоненты, поэтому в незагрязненных поверхностных водах они присутствуют в незначительных количествах (до 10 мкг/дм^3) Повышение содержания нитритов указывает на усиление процессов микробиального разложения органических остатков в условиях дефицита кислорода и является одним из критериев сильного загрязнения водного объекта. Наибольшее содержание нитритов наблюдается к концу лета, что связано с протеканием процессов отмирания водных организмов и разложением органических остатков, а также увеличением интенсивности процесса восстановления нитратов бактериями-денитрификаторами.

В подземных водах содержание нитритов, как правило, выше, особенно в верхних водоносных горизонтах и может достигать сотен микрограммов в кубическом дециметре.

Содержание нитритов в природных водах нормируется. Предельно допустимая концентрация нитритов для водных объектов рыбохозяйственного назначения 0,02 мг/дм^3, хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения – 1,0 мг/дм^3 в пересчете на азот.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НИТРИТОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С РЕАКТИВОМ ГРИССА

Дата введения 2006-04-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации (далее – методика) нитритов в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,010 до 0,250 мг/дм^3 в пересчете на азот (далее – нитритного азота) фотометрическим методом. При анализе проб воды с массовой концентрацией нитритного азота, превышающей 0,250 мг/дм^3, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

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 разделах 4, А.3 и А.4.

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

Диапазон измерений массовой концентрации нитритного 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 0,250 включ.	0,001+0,050· X	0,002+0,066· X	0,002+0,027· C	0,004+0,13· X

При выполнении измерений массовой концентрации нитритного азота свыше 0,250 мг/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации нитритного азота в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения нитритного азота фотометрическим методом с реактивом Грисса равен 0,002 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 лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

4.1.3 Весы лабораторные обычного (IV) класса точности по ГОСТ 29329-92 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава водных растворов нитрит-ионов ГСО 7479-98 (далее – ГСО).

4.1.5 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью:

50 см^3 – 1 шт.
100 см^3 – 10 шт.
250 см^3 – 1 шт.
500 см^3 – 1 шт.

4.1.6 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1,2

по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ – 1 шт.
2 $см^3$ – 3 шт.
5 $см^3$ – 2 шт.
10 $см^3$ – 1 шт.

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

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

4.1.9 Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ – 10-15 шт.
250 $см^3$ – 1 шт.

4.1.10 Стаканы тип В, исполнения 1, по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 600 $см^3$ – 1 шт.
1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.11 Пробирка коническая исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 – 1 шт.

4.1.12 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

4.1.13 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм

4.1.14 Ступка № 3 или № 4 по ГОСТ 9147-80

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

4.1.16 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.17 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров

4.1.18 Баня водяная

4.1.19 Шпатель пластмассовый

4.1.20 Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для отбора проб и хранения растворов вместимостью 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 и 1,0 $дм^3$.

4.1.21 Холодильник бытовой

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

4.2.1 Натрий азотистокислый (нитрит натрия) по ГОСТ 4197-74, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 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 3 Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61-75, х.ч.

4.2.4 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч.

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

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

4.2.7 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

4.2.9 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.

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

5 Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации нитритного азота фотометрическим методом основано на способности первичных ароматических аминов, в частности сульфаниловой кислоты, давать в присутствии азотистой кислоты диазосоединение, которое, вступая в реакцию азосочетания с 1-нафтиламином, образует интенсивно окрашенный

азокраситель. Максимум оптической плотности в спектре азокрасителя наблюдается при 520 нм.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации нитритов 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 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

6.5 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессионального образования, но имеющие стаж работы в лаборатории не менее 6 мес., 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 нитритного азота производится 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 кипячением в дистиллированной воде. Чистые фильтры хранят в плотно закрытом бюксе. Допустимо использование бумажных фильтров «синяя лента», промытых 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 100 $см^3$.

Нитриты являются весьма неустойчивым соединением, поэтому анализ нужно провести в течение двух часов после отбора пробы. Допускается хранение проб в течение суток при охлаждении до 3-5°С. Использование каких-либо консервантов при этом не является эффективным. Более длительное хранение возможно при замораживании пробы.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор реактива Грисса

10.1.1.1 Приготовление из готового препарата

В бюксе взвешивают 10 г сухого, растертого в ступке до однородной массы реактива Грисса и растворяют его в 100 $см^3$ 12 %-ного 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 сут.

10.1.1.2 Приготовление из 1-нафтиламина и сульфаниловой кислоты

Раствор сульфаниловой кислоты. Взвешивают 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 $см^3$ 12 %-ного раствора уксусной кислоты и перемешивают. Раствор фильтруют и хранят в темной склянке в прохладном месте не более 1 мес.

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

10.1.2 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.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с концентрацией нитрит-иона 1,00 мг/$см^3$ (0,3045 мг/$см^3$ нитритного 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 4,10 $см^3$ образца и переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитритного азота в градуировочном растворе составляет 25,0 мг/$дм^3$ (если концентрация нитрит-ионов в ГСО не равна точно 1,00 мг/$см^3$, рассчитывают массовую концентрацию нитритного азота в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца, либо пересчитывают объем стандартного образца, который необходимо отобрать, чтобы получить раст-

вор с концентрацией нитритного азота 25,0 мг/дм^3).

Градуировочный раствор № 1 следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке из темного стекла 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 нитритного азота в градуировочном растворе № 2 составляет 2,50 мг/дм^3. Раствор хранению не подлежит.

10.2.2 При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочных растворов использовать аттестованные растворы, приготовленные из нитрита натрия. Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложении А.

10.3 Установление градуировочных зависимостей

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 100 см^3 с помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3 приливают 0; 0,4; 0,8; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см^3 градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией нитритного азота 2,50 мг/дм^3.

Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитритного азота в полученных растворах составит соответственно 0; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080; 0,100; 0,150; 0,200; 0,250 мг/дм^3.

Мерным цилиндром вместимостью 25 см^3 отбирают дважды по 25 см^3 каждого из приготовленных растворов, помещают их в сухие конические колбы вместимостью 50 см^3, приливают 1,5 см^3 раствора реактива Грисса и тщательно перемешивают. Через 40 мин измеряют оптическую плотность каждого из полученных растворов при длине волны 520 нм на фотометрах с непрерывной разверткой спектра или 540 нм на фотометрах, снабженных светофильтрами.

Образцы с концентрацией нитритного азота от 0,010 мг/дм^3 до 0,080 мг/дм^3 измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см,

образцы с концентрацией от 0,080 до 0,250 мг/дм^3 в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта измеряют в обеих кюветах. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из усредненной оптической плотности растворов, содержащих нитриты.

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

Градуировочные зависимости устанавливают при использовании новой партии реактива Грисса и при замене измерительного прибора.

10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.4.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед выполнением измерений массовой концентрации нитритного азота в серии проб. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 10.3 (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 измерений 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 нитритного азота в образце, мг/дм^3;

C – приписанное значение массовой концентрации нитритного 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.

10.4.2 При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации нитритного 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 25 $см^3$ отбирают две аликвоты по 25 $см^3$ профильтрованной анализируемой воды, помещают их в сухие конические колбы вместимостью 50 $см^3$, добавляют по 1,5 $см^3$ раствора реактива Грисса и тщательно перемешивают. Через 40 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов при длине волны 520 нм на фотометрах с непрерывной разверткой спектра или 540 нм на фотометрах, снабженных светофильтрами, относительно дистиллированной воды в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см или 5 см в зависимости от содержания нитритов. 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 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 воды пипеткой с одной отметкой, помещают аликвоту в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Отбираемую для разбавления аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация нитритного азота в пробе после разбавления находилась в пределах от 0,100 до 0,250 $мг/дм^3$.

Одновременно с пробами выполняют холостой опыт, используя дважды по 25 $см^3$ дистиллированной воды.

11.2 Если анализируемая проба окрашена или слегка мутная, то отдельно проводят измерение ее собственной оптической плотности, добавив к 25 $см^3$ пробы 1,5 $см^3$ раствора сульфаниловой кислоты.

При значительной цветности анализируемой воды целесообразно устранение ее обработкой пробы суспензией гидроксида алюминия (приготовление суспензии описано в приложении Б).

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают 100 - 120 $см^3$ анализируемой воды, приливают 3-4 $см^3$ 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.

11.3 Определению мешают сильные восстановители, а также некоторые металлы: висмут(III), ртуть(II), сурьма(III), золото(III), серебро(I), хлорплатинаты, метаванадаты в высоких концентрациях, как правило, не встречающихся в природных или очищенных сточных водах.

Мешающее влияние может оказывать значительное количество железа(III), а также меди(II), вызывающей каталитическое разложение азокрасителя. Однако при соблюдении условий выполнения измерений, регламентированных методикой, их мешающим влиянием на практике можно пренебречь.

Наиболее существенное влияние оказывает активный хлор или хлорамин (более 0,05 $мг/дм^3$). При высокой концентрации нитритов уменьшить влияние указанных веществ можно разбавлением.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Вычисляют значение оптической плотности A_x, соответствующее концентрации нитритного азота в пробе по формуле

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

где A – значение оптической плотности анализируемой пробы воды, полученное в ходе определения;

A_1 – значение собственной оптической плотности пробы, к которой добавлен только раствор сульфаниловой кислоты;

A_2 – среднее значение оптической плотности холостой пробы.

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

Если измерение проводилось после разбавления исходной пробы, то концентрацию нитритного азота в исходной пробе воды X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = C \cdot \eta, \quad (3)$$

где C – массовая концентрация нитритного азота, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3;

η – степень разбавления исходной пробы воды.

Если для устранения цветности использовали суспензию гидроксида алюминия, то в полученный результат следует ввести поправку на разбавление – умножить результат на коэффициент 1,03.

12.3 Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

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

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2{,}77 \cdot \sigma_r$), мг/дм^3. Значения σ_r приведены в таблице 1. При превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2;

± Δ – границы характеристик погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации нитритного азота (таблица 1), мг/дм^3.

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности. Последние не должны содержать более 2-х значащих цифр.

12.4 *Допустимо представлять результат в виде:*

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

где ± $\Delta_л$ – 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.

12.5 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

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

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

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2 1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют измерение в соответствии с разделом 11.

13.2 2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мг/дм^3 рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \qquad (6)$$

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

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

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

где σ_r – показатель повторяемости методики, мг/дм^3 (таблица 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п . \qquad (8)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (8) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3{,}6 \cdot \sigma_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости, поступают в соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

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

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

$$К_к = \left| \bar{X}' - \bar{X} - С \right| , \qquad (9)$$

где X' – результат контрольного измерения массовой концентрации нитритного азота в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

$\bar{X}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации нитритного азота в рабочей пробе, мг/дм^3;

С – величина добавки, мг/дм^3.

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

$$K = \sqrt{(\Delta_{л,x'})^2 + (\Delta_{л,x})^2}, \quad (10)$$

где $\Delta_{лX'}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации нитритного азота в пробе с добавкой, мг/дм^3;

$\Delta_{лX}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации нитритного азота в рабочей пробе, мг/дм^3.

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

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \quad (11)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. 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

$$R \approx 2{,}77 \cdot \sigma_R. \qquad (12)$$

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

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

Приложение А
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов нитритов АР1-N-NO_2 и АР2-N-NO_2 для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитритного азота фотометрическим методом

А.1 Назначение и область применения

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

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов нитритов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	АР1-N-NO_2	АР2-N-NO_2
Аттестованное значение массовой концентрации нитритного азота, мг/дм^3	250,0	2,50
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации нитритного азота (Р=0,95), мг/дм^3	2,5	0,03

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А 3 1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001

А 3 2 Шкаф сушильный общелабораторного назначения

А 3 3 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 $см^3$ – 1 шт
500 $см^3$ – 1 шт

А 3 4 Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 $см^3$

А 3 4 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82

А 3 5 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм

А 3 6 Шпатель пластмассовый

А 3 7 Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82

А 3 8 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч

А 3 9 Промывалка

А 3 10 Склянка из темного стекла для хранения раствора вместимостью 0,25 $дм^3$

А 3 11 Холодильник бытовой

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А 4 1 Натрий азотистокислый (нитрит натрия) по ГОСТ 4197-74, х ч (допустимо ч д а)

А 4 2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72

А.5 Процедура приготовления аттестованного раствора нитритов

А 5 1 Приготовление аттестованного раствора АР1-N-NO_2

Для приготовления аттестованного раствора нитритов АР1-N-NO_2 на лабораторных весах высокого класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,308 г нитрита натрия

$NaNO_2$, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 1 ч. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки 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 $мг/дм^3$.

А.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-N-NO_2

Отбирают пипеткой вместимостью 5 $см^3$ с одной отметкой 5,0 $см^3$ раствора АР1-N-NO_2 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 нитритного азота 2,50 $мг/дм^3$.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

А.6.1 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-N-NO_2

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

$$C_1 = \frac{m \cdot 14{,}01\ 1000\ 1000}{V \cdot 69{,}00}, \qquad (А.1)$$

где m – масса навески нитрита натрия, г;

V – вместимость мерной колбы, $см^3$;

14,01 и 69,00 – молярная масса азота и нитрита натрия, соответственно, г/моль.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-N-NO_2 Δ_1, мг/дм^3, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (А\ 2)$$

где C_1 – приписанное раствору АР1-N-NO_2 значение массовой концентрации нитритного азота, мг/см^3,

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

μ – массовая доля основного вещества ($NaNO_2$) в реактиве, приписанная реактиву квалификации «х ч» , %,

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г,

m – масса навески нитрита натрия, г,

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

V – вместимость мерной колбы, см^3

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР1-N-NO_2 равна

$$\Delta_1 = 250 \sqrt{\left(\frac{1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0\,0002}{0\,3079}\right)^2 + \left(\frac{0\,30}{250}\right)^2} = 2{,}5 \text{ мг/см}^3$$

А 6 2 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР2-N-NO_2

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

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2}, \qquad (А\ 3)$$

где C_1 – приписанное раствору АР1-N-NO_2 значение массовой концентрации нитритного азота, мг/см^3,

V_1 – объем раствора АР1-N-NO_2, отбираемый пипеткой, см^3,

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-N-NO_2 Δ_2, мг/дм^3, выполняют по формуле

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

где C_2 – приписанное раствору АР2-N-NO_2 значение массовой концентрации нитритного азота, мг/дм^3;

Δ_1 – погрешность приготовления аттестованного раствора АР1-N-NO_2, мг/дм^3;

C_1 – приписанное раствору АР1-N-NO_2 значение массовой концентрации нитритного азота, мг/дм^3;

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

V_1 – объем раствора АР1-N-NO_2, отбираемый пипеткой, см^3;

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

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР2-N-NO_2 равна:

$$\Delta_2 = 2{,}5 \sqrt{\left(\frac{2{,}5}{250}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0{,}4}{500}\right)^2} = 0{,}029 \text{ мг/дм}^3.$$

А.7 Требования безопасности

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

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации нитритного 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 0,250 включ	0,003+0,14 X	0,006+0,18 X

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52 24 381-2006

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

Дата выдачи свидетельства 30 августа 2005 г

Главный метролог ГУ ГХИ А А Назарова

gost.e-ecolog.ru