

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ
33045—
2014

ВОДА

Методы определения азотсодержащих веществ

(ISO 6777:1984, NEQ)

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2015

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены».

Сведения о стандарте

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

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

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

За принятие проголосовали:

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

4 Настоящий стандарт разработан с учетом основных нормативных положений международного стандарта ISO 6777:1984 Water quality — Determination of nitrites. Molecular absorption spectrometric method (Качество воды. Определение нитритов. Молекулярно-абсорбционный спектрометрический метод) в части раздела 7.

Степень соответствия — неэквивалентная (NEQ)

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

6 ВЗАМЕН ГОСТ 4192-82, ГОСТ 18826-73

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

© Стандартиформ, 2015

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

II

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Отбор проб	2
4 Требования к условиям проведения измерений	3
5 Фотометрический метод определения содержания аммиака и ионов аммония (суммарно) с использованием реактива Несслера (метод А)	3
6 Фотометрический метод определения содержания нитритов с использованием сульфаниловой кислоты (метод Б)	11
7 Фотометрический метод определения содержания азота нитритов с использованием 4-аминобензолсульфонамида (метод В)	12
8 Фотометрический метод определения содержания азота нитратов с использованием фенолдисульфокислоты (метод Г)	15
9 Фотометрический метод определения содержания нитратов с использованием салициловокислого натрия (метод Д)	17
Библиография	20

ВОДА

Методы определения азотсодержащих веществ

Water. Methods for determination of nitrogen-containing matters

Дата введения — 2016—01—01

1 Область применения

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

- фотометрический метод определения содержания аммиака и ионов аммония (суммарно) с реактивом Несслера при массовой концентрации от 0,1 до 3,0 мг/дм³ без разбавления пробы. При необходимости определения более высоких концентраций пробу разбавляют, но не более чем в 100 раз (метод А);
 - фотометрический метод определения содержания нитритов с использованием сульфаниловой кислоты при массовой концентрации от 0,003 до 0,3 мг/дм³ без разбавления пробы. При необходимости определения более высоких концентраций пробу разбавляют, но не более чем в 100 раз (метод Б);
 - фотометрический метод определения азота нитритов с использованием 4-аминобензол-сульфонамида при массовой концентрации от 0,25 до 10,0 мг/дм³ (метод В);
 - фотометрический метод определения содержания азота нитратов с использованием фенолди-сульфоновой кислоты при массовой концентрации от 0,1 до 6,0 мг/дм³ (метод Г);
 - фотометрический метод определения содержания нитратов с использованием салициловокислого натрия при массовой концентрации от 0,1 до 2,0 мг/дм³ без разбавления пробы. При необходимости определения более высоких концентраций пробу разбавляют, но не более чем в 100 раз (метод Д).
- Для определения нитритов арбитражным является метод Б, для нитратов — метод Д.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

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

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

ГОСТ 61—75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 83—79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 1277—75 Реактивы. Серебро азотнокислородное. Технические условия

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

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

ГОСТ 3760-79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия.

ГОСТ 3773—72 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия

- ГОСТ 4144—79 Реактивы. Калий азотистокислый. Технические условия
 ГОСТ 4197—74 Реактивы. Натрий азотистокислый. Технические условия
 ГОСТ 4198-75 Реактивы. Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия
 ГОСТ 4199-76 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия
 ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия
 ГОСТ 4238—77 Реактивы. Квасцы алюмоаммонийные. Технические условия
 ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия
 ГОСТ 4329—77 Реактивы. Квасцы алюмокалиевые. Технические условия
 ГОСТ 4517—87 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе
 ГОСТ 4525—77 Реактивы. Кобальт хлористый 6-водный. Технические условия
 ГОСТ ИСО 5725-6—2003* Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике*
 ГОСТ 5845—79 Реактивы. Калий-натрий виннокислый 4-водный. Технические условия
 ГОСТ 6552—80 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия
 ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия
 ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
 ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия
 ГОСТ 14919—83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия
 ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий
 ГОСТ 18190-72 Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора
 ГОСТ 20298—74 Смолы ионнообменные. Катиониты. Технические условия
 ГОСТ 20015—88 Хлороформ технический. Технические условия
 ГОСТ 24147—80 Аммиак водный особой чистоты. Технические условия
 ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
 ГОСТ 27068—86 Реактивы. Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный. Технические условия
 ГОСТ 28311—89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний
 ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
 ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные.
 Часть 1. Общие требования
 ГОСТ 31861—2012 Вода. Общие требования к отбору проб
 ГОСТ 31862—2012 Вода питьевая. Отбор проб**
 ГОСТ 31868-2012 Вода. Методы определения цветности
 ГОСТ 32220-2013 Вода питьевая, расфасованная в емкости. Общие технические условия

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

3 Отбор проб

3.1 Пробы воды отбирают по ГОСТ 31861, ГОСТ 31862 и ГОСТ 17.1.5.05 объемом не менее 500 см³ в емкости из полимерных материалов.

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

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

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

3.3 Пробы консервируют добавлением серной кислоты из расчета 1 см³ концентрированной серной кислоты на 1000 см³ воды (метод А) или добавлением хлороформа из расчета 2 — 4 см³ хлороформа на 1000 см³ воды (методы Б, В, Г и Д) и проводят определение не позднее чем через 2 сут.

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

4 Требования к условиям проведения измерений

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

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

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

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

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

5.1 Сущность метода

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

5.1.1 Мешающие влияния

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

5.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

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

Межгосударственные стандартные образцы (МСО) состава водных растворов ионов аммония массовой концентрации 1 г/дм³, с допускаемой относительной погрешностью аттестованного значения при доверительной вероятности $P = 0,95$ не более $\pm 2\%$.

Весы неавтоматического действия по ГОСТ OIML R 76-1 высокого или специального класса точности с ценой деления (дискретностью отсчета) 0,1 мг, с наибольшим пределом взвешивания 220 и 500 г. рН-метр любого типа, обеспечивающий измерение рН с допускаемой абсолютной погрешностью $\pm 0,05$ единиц рН.

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

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

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

Дозаторы пипеточные переменного объема с метрологическими характеристиками по ГОСТ 28311.

Колбонагреватель любого типа или водяная баня любого типа.

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

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

Колбы конические по ГОСТ 25336, вместимостью 100, 1000, 1500 см³.

Чашки выпарительные по ГОСТ 9147, вместимостью 100 или 150 см³.

Стаканы по ГОСТ 9147, вместимостью 500 и 1000 см³.

Воронки стеклянные для фильтрования по ГОСТ 25336.

Стаканы лабораторные по ГОСТ 25336.

Колбы плоскодонные по ГОСТ 25336, вместимостью 500 и 250 см³.

Установка для обыкновенной перегонки или перегонки с водяным паром.

Фильтр мембранный с диаметром пор 0,45 мкм.

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026.

Фильтр обеззоленный «белая» и «синяя» лента.

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

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

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

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

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

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

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

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

Натрий углекислый по ГОСТ 83, х. ч.

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

Кислота серная по ГОСТ 4204, ч. д. а.

Реактив Несслера.

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

Хлороформ (трихлорметан) по ГОСТ 20015.

Уголь активированный марки БАУ.

Катиониты по ГОСТ 20298.

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

5.3 Подготовка к проведению измерений

5.3.1 Приготовление безаммиачной воды

Дистиллированную воду проверяют на содержание аммиака и ионов аммония (к 5 см³ воды прибавляют 0,1 см³ реактива Несслера, приготовленного, например, по ГОСТ 4517, пункт 2.134). При обнаружении аммиака (появляется желтоватое окрашивание) дистиллированную воду пропускают через колонку с активированным углем, катионитом в H^+ -форме или кипятят в колбе до уменьшения объема на 1/3. Затем повторно проверяют на отсутствие аммиака и ионов аммония.

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

5.3.2 Приготовление основного раствора массовой концентрации ионов аммония 1 мг/см³ (при отсутствии МСО по 5.2)

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ вносят 2,965 г хлористого аммония, предварительно высушенного до постоянной массы при температуре от 100 °С до 105 °С, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды (5.3.1) и доводят до метки этой же водой.

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

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

5.3.3 Приготовление рабочего раствора массовой концентрации ионов аммония 0,05 мг/см³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 5 см³ основного раствора (5.3.2) или стандартного образца (СО) состава водных растворов ионов аммония номинальной массовой концентрацией 1 г/дм³ (5.2) и доводят до метки дистиллированной водой (5.3.1).

Раствор готовят в день использования.

5.3.4 Приготовление реактива Несслера

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

Срок хранения раствора — не более 3 лет.

5.3.5 Приготовление раствора виннокислого калия-натрия

В мерную колбу вместимостью 1000 см³, наполовину заполненную дистиллированной водой (5.3.1) вносят 500 г виннокислого калия-натрия и доводят до метки дистиллированной водой (5.3.1). Затем прибавляют 5 — 10 см³ реактива Несслера (5.3.4).

После осветления раствор не должен содержать ион аммония (контроль по качественной реакции раствора с реактивом Несслера — отсутствие окраски), в противном случае прибавляют еще 2 — 5 см³ реактива Несслера (5.3.4).

Срок хранения раствора — не более 6 мес.

5.3.6 Приготовление суспензии гидроокиси алюминия

В колбу вместимостью 1000 см³ вносят 125 г алюмокалиевых квасцов (5.2) и растворяют в 1000 см³ дистиллированной воды (5.3.1), нагревают до 60 °С и постепенно прибавляют 55 см³ 25 %-ного раствора аммиака (5.2) при постоянном перемешивании.

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

Срок хранения — не более 1 года.

5.3.7 Приготовление основного раствора серноватистокислого натрия молярной концентрации 0,1 моль/дм³

В мерной колбе вместимостью 1000 см³, наполовину заполненной дистиллированной водой, растворяют 25,0 г серноватистокислого натрия, добавляют 0,2 г углекислого натрия и доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой. В случае применения стандарт-титра (фиксанала) раствор готовят в соответствии с инструкцией по приготовлению.

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

5.3.8 Приготовление рабочего раствора серноватистокислого натрия молярной концентрации 0,01 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ вносят 100 см³ основного раствора серноватистокислого натрия молярной концентрации 0,1 моль/дм³ (5.3.7), добавляют 0,2 г углекислого натрия и доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой по 5.3.1.

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

5.3.9 Приготовление раствора тетраборнокислого натрия молярной концентрации 0,025 моль/дм³

9,5 г 10-водного тетраборнокислого натрия растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 см³ в дистиллированной воде по 5.3.1.

Срок хранения раствора — не более 3 мес.

5.3.10 Приготовление раствора гидроокиси натрия молярной концентрации 0,1 моль/дм³

В мерной колбе вместимостью 1000 см³, наполовину заполненной дистиллированной водой по 5.3.1, растворяют 4 г гидроокиси натрия и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой по 5.3.1.

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

5.3.11 Приготовление боратного буферного раствора со значением pH 9,5

В мерной колбе вместимостью 1000 см³ к 500 см³ раствора тетраборнокислого натрия молярной концентрации 0,025 моль/дм³ (5.3.9) приливают 88 см³ раствора гидроокиси натрия молярной концентрации 0,1 моль/дм³ (5.3.10) и разбавляют до 1 дм³ дистиллированной водой по 5.3.1.

Срок хранения раствора — не более 3 мес.

5.3.12 Приготовление фосфатного буферного раствора со значением pH 7,4

В мерной колбе вместимостью 1000 см³ растворяют 14,3 г безводного однозамещенного фосфорнокислого калия и 68,8 г безводного двухзамещенного фосфорнокислого калия в дистиллированной воде по 5.3.1.

Срок хранения раствора — не более 3 мес.

5.3.13 Приготовление раствора серной кислоты молярной концентрацией 1 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 1000 см³, заполненную на 150 — 200 см³ дистиллированной водой по 5.3.1, вносят небольшими порциями при перемешивании 27,3 см³ серной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой (5.3.1).

Срок хранения раствора — не более 1 года.

5.3.14 Приготовление раствора гидроокиси натрия массовой долей 40 %

В фарфоровом стакане вместимостью 500 см³ в 60 см³ дистиллированной воды по 5.3.1 осторожно при перемешивании порциями растворяют 40 г гидроокиси натрия.

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

5.3.15 Приготовление градуировочных растворов

5.3.15.1 В мерные колбы вместимостью 50 см³ каждая вносят 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 см³ рабочего раствора (5.3.3) и доводят до метки дистиллированной водой (5.3.1).

Массовая концентрация ионов аммония в приготовленных градуировочных растворах составляет соответственно 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мг/дм³.

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

Градуировочные растворы готовят в день использования.

5.3.15.2 Подготовка градуировочных растворов к измерениям

В каждую колбу с градуировочными растворами (5.3.15.1) прибавляют 1 см³ раствора виннокислого калия-натрия (5.3.5), перемешивают, затем прибавляют 1 см³ реактива Несслера (5.3.4) и снова перемешивают. Через 10 мин проводят градуировку по 5.3.17.

5.3.16 Подготовка прибора

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

5.3.17 Градуировка прибора

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

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

5.3.17.2 Устанавливают градуировочную характеристику в виде зависимости среднеарифметических значений оптической плотности градуировочных растворов за вычетом среднеарифметического значения оптической плотности холостой пробы от массовой концентрации ионов аммония. При этом если прибор снабжен компьютерной (микропроцессорной) системой сбора и обработки информации, то коэффициент градуировочной характеристики K , мг/(дм³·ед.опт.пл), устанавливают в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора, в противном случае его рассчитывают методом наименьших квадратов по формуле

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

где C_i — массовая концентрация ионов аммония в i -м градуировочном растворе, мг/дм³;

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

l — число градуировочных растворов.

П р и м е ч а н и е — В случае, если компьютерная (микропроцессорная) система сбора и обработки информации прибора рассчитывает угловой коэффициент b , то коэффициент градуировочной характеристики (K) устанавливают равным $1/b$.

5.3.17.3 Контроль приемлемости градуировочной характеристики

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

Если прибор не имеет программного обеспечения, предусматривающего проведение автоматизированной градуировки, то полученную градуировочную характеристику контролируют, рассчитывая для каждого градуировочного раствора значение коэффициента градуировочной характеристики K_i , мг/(дм³ · ед. опт. пл.), по формуле

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

где C_i — массовая концентрация ионов аммония в i -м градуировочном растворе, мг/дм³;

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

Результаты контроля признают удовлетворительными, если выполняется условие

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

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

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

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

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

5.3.17.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

Проводят измерение контрольных градуировочных растворов по 5.3.17.1.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении условия

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

где $X_{гр}$ — массовая концентрации ионов аммония в градуировочном растворе, полученная при контрольном измерении, мг/дм³;

C — массовая концентрация ионов аммония в градуировочном растворе полученная по процедуре приготовления, мг/дм³;

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

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

5.3.18 Подготовка пробы исследуемой воды

5.3.18.1 Устранение мешающих влияний

При содержании в пробе исследуемой воды активного остаточного хлора в количестве более 0,5 мг/дм³ добавляют эквивалентное количество раствора серноватистоокислого натрия по 5.3.8 (определяют в отдельной аликвоте пробы исследуемой воды по ГОСТ 18190).

Мутную или цветную воду (при цветности выше 20°, например, по ГОСТ 31868) подвергают коагуляции гидроокисью алюминия следующим образом: на 250—300 см³ исследуемой воды прибавляют 2—5 см³ суспензии гидроокиси алюминия (5.3.6), встряхивают вручную, после осветления отбирают прозрачный слой для анализа. При необходимости воду с коагулянтom фильтруют через обеззоленный фильтр «синяя лента», предварительно промытый горячей дистиллированной водой (5.3.1) до отсутствия в фильтрате ионов аммония. Контроль промывки осуществляют по качественной реакции промывной воды с реактивом Несслера (5.3.4). Промывку проводят до исчезновения окраски при контроле. При фильтровании пробы первые порции фильтрата от 30 до 50 см³ отбрасывают.

5.3.18.2 Подготовка проб с отгонкой

5.3.18.2.1 Отгонку аммиака из исследуемой пробы (раздел 3) выполняют, как правило, для проб сточных вод. Отгонку аммиака из исследуемой пробы (раздел 3), содержащей легко гидролизуемые органические соединения, проводят при значении pH 7,4, добавляя к пробе фосфатный буферный раствор (5.3.12). В присутствии цианатов и большинства азотсодержащих органических соединений используют боратный буферный раствор со значением pH 9,5 (5.3.11). При необходимости анализа сточных вод предприятий, образующих в процессе производства фенолы (сбрасывающие содержащие фенол сточные воды), к пробе добавляют раствор гидроокиси натрия массовой долей 40 % до значения pH 9,5 (5.3.14). Если присутствуют вещества, гидролизующиеся в щелочной среде, то отгонку проводят дважды: сначала при значении pH 7,4, собирая отгон в разбавленный раствор серной кислоты, потом подщелачивают этот отгон до сильнощелочной реакции и отгоняют повторно, собирая отгон в раствор борной кислоты или дистиллированную воду (5.3.1).

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

5.3.18.2.3 В колбу для отгона помещают 400 см³ анализируемой пробы или отгона при pH 7,4, или меньший объем, доведенный до 400 см³ дистиллированной водой по 5.3.1. Затем, в зависимости от предполагаемых загрязнений, приливают 25 см³ буферного раствора со значением pH 9,5 (5.3.11), или 20 см³ раствора гидроокиси натрия с массовой долей 40 % (5.3.14). В приемник наливают 50 см³ раствора борной кислоты и устанавливают объем жидкости так, чтобы конец холодильника был погружен в нее, добавляя при необходимости дистиллированную воду по 5.3.1. Отгоняют примерно 300 см³ жидкости, отгон количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, добавляют водный раствор серной кислоты молярной концентрации 1 моль/дм³ (5.3.13) до значения pH 6,0, и разбавляют до метки дистиллированной водой по 5.3.1. Далее пробу готовят по 5.3.18.3.

5.3.18.3 К 50 см³ исследуемой (раздел 3), осветленной (5.3.18.1) или подготовленной (5.3.18.2) пробы (или к меньшему объему, содержащему не более 0,15 мг NH₄⁺ и разбавленному дистиллированной водой по 5.3.1 до 50 см³) прибавляют 1 см³ раствора виннокислого калия-натрия (5.3.5), перемешивают, затем прибавляют 1 см³ реактива Несслера (5.3.4) и снова перемешивают. Через 10 мин проводят определение по 5.4.

5.4 Проведение измерений

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

5.5 Обработка результатов измерений

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

5.5.2 При отсутствии компьютерной (микропроцессорной) системы сбора и обработки информации массовую концентрацию аммиака и ионов аммония в пробе исследуемой воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле (кроме проб, подготовленных по 5.3.18.2)

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

где K — коэффициент градуировочной характеристики, рассчитанный по формуле (1), мг/(дм³·ед.опт.пл.);

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

V_k — вместимость мерной колбы, использованной при подготовке пробы анализируемой воды для измерения (в данном случае равен 50 см³), см³;

V — объем аликвоты пробы, взятой для анализа, см³;

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

$$f = \frac{V_k}{V_a}, \quad (6)$$

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

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

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

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

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

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

V_1 — объем отгона, см^3 ;

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

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

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

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

$$200|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq r(\bar{X}_1 + \bar{X}_2), \quad (8)$$

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

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

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

$$200|\bar{X}_{1лаб} - \bar{X}_{2лаб}| \leq R(\bar{X}_{1лаб} + \bar{X}_{2лаб}), \quad (9)$$

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

При невыполнении условия (9) для проверки приемлемости в условиях воспроизводимости каждая лаборатория должна выполнить процедуры согласно ГОСТ ИСО 5725-6 (пункты 5.2.2; 5.3.2.2) или рекомендации [1].

5.6 Метрологические характеристики

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

Таблица 1

Диапазон измерений массовой концентрации аммиака и ионов аммония, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений, полученными в условиях повторяемости при $P = 0,95$) r , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при $P = 0,95$) R , %	Показатель точности (границы* относительной погрешности при $P = 0,95$) $\pm \delta$, %
От 0,10 до 0,15 включ.	30	42	30
Св. 0,15 до 3,0 включ.	20	28	20
Св. 3,0 до 300 включ.	14	20	14

* Установленные численные значения границ относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности (в относительных единицах) $U_{отн}$ при коэффициенте охвата $k = 2$.

5.7 Контроль качества результатов измерений

Контроль качества результатов измерений в лаборатории предусматривает проведение контроля стабильности результатов измерений с учетом требований ГОСТ ИСО 5725-6 (раздел 6) или руководства [2].

5.8 Оформление результатов измерений

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

Результаты измерений массовой концентрации аммиака и ионов аммония X , мг/дм³, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ либо } X \pm U, \quad (10)$$

где Δ — абсолютная погрешность измерений массовой концентрации аммиака и ионов аммония, мг/дм³, рассчитываемая по формуле

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X, \quad (11)$$

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

U — расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$, мг/дм³, рассчитываемая по формуле

$$U = 0,01 \cdot U_{отн} \cdot X, \quad (12)$$

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

Допускается результат измерений представлять в виде

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

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

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

при условии $U_{\text{лаб}} < U$, где $U_{\text{лаб}}$ — значение расширенной неопределенности, установленное при реализации настоящего метода в лаборатории с учетом рекомендаций [3] и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений в лаборатории.

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

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

6.1 Сущность метода

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

6.1.1 Мешающие влияния

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

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

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

Колбы мерные 2-200-2 по ГОСТ 1770.

Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61, х. ч.

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

Реактив Грисса.

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

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

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

Приготовленный раствор консервируют добавлением 1 см^3 хлороформа.

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

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

6.3.2 Приготовление рабочего раствора азотистокислого натрия массовой концентрации нитритов $0,001 \text{ мг/см}^3$

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

Раствор готовят в день использования.

6.3.3 Приготовление 12 %-ного раствора уксусной кислоты

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

Срок хранения раствора — не более 1 года.

6.3.4 Приготовление реактива Грисса

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

Срок хранения раствора — не более 2 мес.

6.3.5 Приготовление раствора реактива Грисса в уксусной кислоте

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

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

6.3.6 Приготовление градуировочных растворов

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

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

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

Градуировочные растворы готовят в день использования.

6.3.6.2 Подготовка градуировочных растворов к измерениям

В каждую колбу с градуировочными растворами (6.3.6.1) прибавляют 2 см³ раствора реактива Грисса (6.3.5), перемешивают. Через 40 мин выдерживания пробы при комнатной температуре или через 10 мин (при помещении пробы в водяную баню при температуре от 50 °С до 60 °С с последующим охлаждением) проводят измерения по 6.3.7.

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

6.3.8 Подготовка пробы исследуемой воды

К 50 см³ исследуемой (раздел 3) или осветленной (5.3.18.1) пробы (или к меньшему объему, содержащему не более 0,3 мг нитритов, разбавленному дистиллированной водой по 5.2 до 50 см³) прибавляют 2 см³ раствора реактива Грисса (6.3.4), перемешивают. Через 40 мин выдерживания пробы при комнатной температуре или через 10 мин (при помещении пробы в водяную баню при температуре от 50 °С до 60 °С с последующим охлаждением) проводят определение по 6.4.

6.4 Проведение измерений

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

6.5 Обработка результатов измерений

6.5.1 Массовую концентрацию нитритов в пробе C , мг/дм³, рассчитывают по 5.5, используя формулу (5).

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

6.6 Метрологические характеристики

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

Т а б л и ц а 2

Диапазон измерений массовой концентрации нитритов, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений, полученными в условиях повторяемости при $P = 0,95$) r , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при $P = 0,95$) R , %	Показатель точности (границы* относительной погрешности при $P = 0,95$) $\pm \delta$, %
От 0,003 до 0,15 включ.	50	70	50
Св. 0,15 до 0,3 включ.	38	53	38
Св. 0,3 до 30 включ.	25	35	25

* Установленные численные значения границ относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности (в относительных единицах) $U_{отн}$ при коэффициенте охвата $k = 2$.

6.7 Контроль качества результатов измерений — по 5.7.

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

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

7.1 Сущность метода

Сущность метода заключается во взаимодействии нитритов в исследуемой пробе с 4-аминобензолсульфонамидом в присутствии ортофосфорной кислоты при значении pH 1,9, с образо-

ванием окрашенного соединения с последующим фотометрическим определением и расчетом массовой концентрации азота нитритов в пробе исследуемой воды.

7.1.1 Мешающие влияния

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

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

Колбы мерные 2-250-2 по ГОСТ 1770.

Ортофосфорная кислота по ГОСТ 6552, х. ч.

4-аминобензолсульфонамид (или сульфаниламид) ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$) с массовой долей основного вещества не менее 97 %, CAS*: 63-74-1.

N-1(1-нафтил)-1,2-диаминоэтангидрохлорид ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2\text{-2HCl}$) с массовой долей основного вещества не менее 97 % CAS*: 1465-25-4.

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

7.3.1 Приготовление раствора ортофосфорной кислоты молярной концентрации 1,5 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 250 см³, наполовину заполненную дистиллированной водой (5.2), добавляют пипеткой 25 см³ ортофосфорной кислоты и перемешивают, охлаждают до комнатной температуры и доводят до метки дистиллированной водой.

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

7.3.2 Приготовление окрашивающего реактива

В химический стакан вместимостью 1000 см³, наполовину заполненный дистиллированной водой (5.2), добавляют 100 см³ раствора ортофосфорной кислоты (7.3.1), затем вносят 40,0 г 4-аминобензолсульфонамида и 2,0 г N-1(1-нафтил)-1,2-диаминоэтангидрохлорида. Раствор переносят количественно в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают.

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

7.3.3 Приготовление основного раствора нитрита натрия массовой концентрации 100 мг/дм³ в пересчете на азот

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ вносят примерно 750 см³ дистиллированной воды (5.2), добавляют 0,4922 г нитрита натрия, высушенного при температуре 105 °С в течение 2 ч, и доводят до метки дистиллированной водой.

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

7.3.4 Приготовление рабочего раствора нитрита натрия массовой концентрации 1,00 мг/дм³ в пересчете на азот

В мерную колбу вместимостью 500 см³ пипеткой вносят 5 см³ основного раствора нитрита натрия (7.3.3) и доводят до метки дистиллированной водой (5.2).

Раствор готовят в день использования.

7.3.5 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят следующим способом: в девять мерных колб вместимостью 50 см³ каждая вносят рабочий раствор нитрита натрия (7.3.4) в объемах, приведенных в таблице 3, затем разбавляют содержимое каждой колбы дистиллированной водой (5.2) и доводят объем до 40,0 см³.

Т а б л и ц а 3 — Приготовление градуировочных растворов и выбор кюветы для измерений в зависимости от концентрации азота

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

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

Окончание таблицы 3

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

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

Градуировочные растворы готовят в день использования.

7.3.6 Градуировка прибора — аналогична 5.3.17 с учетом применения градуировочных растворов, приготовленных по 7.3.5, и измерения их оптической плотности при длине волны 540 нм по отношению к раствору сравнения (дистиллированной воде по 5.2) и применения кювет с толщиной оптического слоя, приведенной в таблице 3. Измерение оптической плотности градуировочных растворов с массой азота нитритов до 2,50 мкг включительно проводят в кюветах с толщиной оптического слоя 50 мм, а с массой азота нитритов свыше 2,50 мкг — в кюветах с толщиной оптического слоя 10 мм, получая, таким образом, две градуировочные характеристики.

7.3.7 Подготовка пробы исследуемой воды

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

7.3.7.2 В мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят пипеткой отобранный объем аликвоты пробы не более 40 см³ и, при необходимости, доводят дистиллированной водой до 40 см³, добавляют пипеткой 1,0 см³ окрашивающего реактива (7.3.2), тщательно перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой (5.2). Перемешивают и дают отстояться. Значение pH раствора должно быть $1,9 \pm 0,1$.

Примечание — Доведение объема до 40,0 см³ необходимо чтобы гарантировать значение pH $1,9 \pm 0,1$ после добавления реактива.

7.3.7.3 Если щелочность пробы высока и pH не достигает значения ($1,9 \pm 0,1$), то после обработки исследуемой аликвоты пробы и доведения исследуемого объема до 40 см³ перед разбавлением нужно дополнительно ввести раствор ортофосфорной кислоты (7.3.1), чтобы получить необходимое значение pH. Метод допускает содержание гидрокарбонатов до 300 мг/дм³ в исследуемом объеме 40 см³ без отклонения от установленного значения pH.

Через 20 мин после добавления реактива проводят измерения по 7.4.

7.3.7.4 Если интенсивность окраски анализируемой аликвоты может помешать измерению оптической плотности, то анализируемую аликвоту обрабатывают вторично по 7.3.7.2, заменив реактив по 7.3.2 на 1 см³ раствора ортофосфорной кислоты по 7.3.1.

7.4 Проведение измерений

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

7.5 Обработка результатов измерений

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

7.5.2 Полученный результат представляет собой массовую концентрацию азота нитритов (мг/дм³). При необходимости представления результатов в виде массовой концентрации нитрит-ионов необходимо результат, полученный по 7.5.1, умножить на коэффициент 3,29.

7.6 Метрологические характеристики

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

Таблица 4

Диапазон измерений массовой концентрации азота нитритов, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений, полученными в условиях повторяемости при $P = 0,95$) r , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при $P = 0,95$) R , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при $P = 0,95$) $\pm \delta$, %
От 0,25 до 2,5 включ.	30	42	30
Св. 2,5 до 10,0 включ.	18	25	18

* Установленные численные значения границ относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности (в относительных единицах) $U_{\text{отн}}$ при коэффициенте охвата $k = 2$.

7.7 Контроль качества результатов измерений — по 5.7.

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

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

8.1 Сущность метода

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

8.1.1 Мешающие влияния

Определению мешают хлориды в концентрации более 10 мг/дм³. Их влияние устраняют при подготовке пробы исследуемой воды к анализу добавлением сернокислого серебра. При содержании нитритов более 0,7 мг/дм³ получают завышенные результаты (обычно в питьевой воде нитриты в этих концентрациях не встречаются).

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

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

Межгосударственные стандартные образцы (МСО) состава водных растворов нитрат-ионов массовой концентрации 1 г/дм³ с допускаемой относительной погрешностью аттестованного значения при доверительной вероятности $P = 0,95$ не более ± 2 %.

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

Обратный холодильник по ГОСТ 25336.

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

Калий азотнокислый по ГОСТ 4144, ч. д. а.

Фенол кристаллический, ч. д. а.

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

Аммиак водный по ГОСТ 24147.

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

8.3.1 Приготовление основного раствора азотнокислого калия массовой концентрации нитратного азота 0,1 мг/см³

В мерную колбу вместимостью 1000 см³, наполовину заполненную дистиллированной водой (5.2), вносят 0,7218 г азотнокислого калия, высушенного при температуре (105 ± 2) °C, добавляют 1 см³ хлороформа и доводят до метки дистиллированной водой.

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

Срок хранения раствора — не более 3 мес.

8.3.2 Приготовление фенолдисульфокислоты

В колбу вместимостью 250 см³, соединенную с обратным холодильником, вносят 25 г кристаллического бесцветного фенола, добавляют 150 см³ концентрированной серной кислоты, затем колбу нагревают в течение 6 ч на водяной бане.

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

8.3.3 Приготовление рабочего раствора азотнокислого калия массовой концентрации нитратного азота 0,01 мг/см³

В фарфоровую чашку вносят 50 см³ основного раствора азотнокислого калия (8.3.1), выпаривают досуха на водяной бане, затем к охлажденному сухому остатку добавляют 2 см³ фенолдисульфоновой кислоты (8.3.2) и тщательно растирают стеклянной палочкой до полного смешивания с сухим остатком. Затем добавляют несколько кубических сантиметров дистиллированной воды, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят объем до метки дистиллированной водой.

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

Раствор готовят в день использования.

8.3.4 Приготовление раствора сернокислого серебра

В мерную колбу вместимостью 1000 см³, наполовину заполненную дистиллированной водой (5.2), вносят 4,39 г сернокислого серебра и доводят до метки дистиллированной водой.

1 см³ раствора приблизительно эквивалентен 1 мг Cl[−].

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

8.3.5 Приготовление градуировочных растворов

В мерные колбы вместимостью 50 см³ каждая вносят 0,0; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5; 2,0; 3,5; 6,0; 10; 15; 20 и 30 см³ рабочего раствора азотнокислого калия (8.3.3), добавляют по 2 см³ фенолдисульфоновой кислоты (8.3.2), (5 — 6) см³ раствора аммиака по 8.2 и доводят до метки дистиллированной водой (5.2).

П р и м е ч а н и е — Если используют мерные колбы вместимостью 100 см³, количество рабочего раствора удваивают, что соответствует содержанию нитратного азота в градуировочных растворах от 0,1 до 6,0 мг/дм³ нитратного азота.

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

Градуировочные растворы готовят в день использования.

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

8.3.7 Подготовка пробы исследуемой воды

8.3.7.1 Устранение мешающих влияний

При значении мутности более 1,5 мг/дм³ и/или цветности воды более 20° — 25° цветности к 150 см³ пробы исследуемой воды добавляют 3 см³ суспензии гидроокиси алюминия (5.3.6), пробу тщательно перемешивают и после отстаивания в течение нескольких минут осадок отфильтровывают, первую порцию фильтра отбрасывают.

Определению мешают хлориды в концентрации более 10 мг/дм³. Их влияние устраняют в процессе подготовки пробы исследуемой воды к анализу (8.3.7.2) добавлением раствора сернокислого серебра (8.3.4).

8.3.7.2 К 10 см³ или 100 см³ исследуемой (раздел 3) или осветленной по 8.3.7.1 пробы (содержание нитратного азота в этом объеме не должно превышать 0,6 мг) добавляют раствор сернокислого серебра (8.3.4) в количестве, эквивалентном содержанию хлорид-иона в исследуемой пробе. Выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха (осадок хлорида серебра отфильтровывают в том случае, когда содержание Cl[−] превышает 15 мг в определяемом объеме).

После охлаждения сухого остатка добавляют в чашку 2 см³ раствора фенолдисульфоновой кислоты (8.3.2) и тотчас растирают стеклянной палочкой до полного смешивания с сухим остатком. Добавляют 20 см³ дистиллированной воды (5.2) и 5 — 6 см³ раствора аммиака (8.2) до получения максимальной

интенсивности окраски. Окрашенный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки дистиллированной водой (5.2).

П р и м е ч а н и е — Допускается при интенсивном окрашивании пробы использовать колбу вместимостью 100 см³.

8.4 Проведение измерений

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

8.5 Обработка результатов измерений

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

8.5.2 Полученный по 8.5.1 результат представляет собой массовую концентрацию нитратов азота (мг/дм³). При необходимости представления результатов в виде массовой концентрации нитрат-ионов необходимо результат, полученный по 8.5.1, умножить на коэффициент 4,43.

8.6 Метрологические характеристики

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

Т а б л и ц а 5

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

8.7 Контроль качества результатов измерений — по 5.7.

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

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

9.1 Сущность метода

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

9.1.1 Мешающие влияния

Определению мешают:

- цветность воды, влияние которой устраняют, как указано в 8.3.7.1;
- хлориды концентрации, превышающей 200 мг/дм³, которые удаляют добавлением раствора сернокислого серебра;
- железо концентрации более 0,5 мг/дм³, влияние которого может быть устранено добавлением раствора виннокислого калия-натрия.

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

Колбы мерные 2-100-2 по ГОСТ 1770.

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

Натрий салициловокислый с массовой долей основного вещества не менее 95 %

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

9.3.1 Приготовление рабочего раствора нитрат-ионов массовой концентрации 0,01 мг/см³

Рабочий раствор готовят из МСО состава водных растворов нитрат-ионов (8.2) в соответствии с инструкцией по применению. Например, для приготовления 100 см³ рабочего раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 1 см³ СО состава водных растворов нитрат-ионов или 10 см³ основного раствора по 8.3.1 и доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой

Раствор готовят в день использования.

9.3.2 Приготовление 30 %-ного раствора виннокислого калия-натрия

В колбе вместимостью 100 см³ растворяют 30 г виннокислого калия-натрия (5.2) в 70 см³ дистиллированной воды (5.2).

Срок хранения раствора — не более 6 мес.

9.3.3 Приготовление 0,5 %-ного раствора салициловокислого натрия

В колбе вместимостью 100 см³ растворяют 0,5 г салициловокислого натрия (9.2) в 100 см³ дистиллированной воды (5.2).

Раствор готовят в день использования.

9.3.4 Приготовление 40 %-ного раствора гидроокиси натрия

В фарфоровом стакане вместимостью 1000 см³ осторожно при перемешивании растворяют порциями 400 г гидроокиси натрия (5.2) в 600 см³ дистиллированной воды (5.2), охлаждают.

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

9.3.5 Приготовление градуировочных растворов

В фарфоровые чашки вносят 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0 и 10 см³ рабочего раствора нитрат-ионов (9.3.1) и доводят его объем в чашках до 10 см³, добавляя 10; 9,5; 9,0; 8,0; 7,0; 6,0; 4,0 и 0,0 см³ дистиллированной воды (5.2), прибавляют в каждую чашку по 1 см³ раствора салициловокислого натрия (9.3.3) и выпаривают на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток в каждой чашке увлажняют 1 см³ концентрированной серной кислоты (5.2), тщательно растирают его стеклянной палочкой и оставляют на 10 мин, затем к содержимому каждой чашки добавляют 5 — 10 см³ дистиллированной воды и количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 см³. Прибавляют в каждую колбу по 7 см³ 40 %-ного раствора гидроокиси натрия (9.3.4), доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация нитратов в полученных градуировочных растворах соответственно составляет: 0,0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,2 и 2,0 мг/дм³.

Через 10 мин проводят измерения оптической плотности по 9.3.6.

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

Градуировочные растворы готовят в день использования.

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

9.3.7 Подготовка проб исследуемой воды

9.3.7.1 Устранение мешающих влияний

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

Хлориды при массовой концентрации более 200 мг/дм³ удаляют добавлением раствора сернокислого серебра (8.3.4) к 100 см³ пробы исследуемой воды в количестве, эквивалентном содержанию хлорид-ионов. Осадок хлорида серебра отфильтровывают или отделяют центрифугированием.

П р и м е ч а н и е — При необходимости устранения влияния железа в концентрации более 0,5 мг/дм³ добавляют 8 — 10 капель раствора виннокислого калия-натрия (9.3.2) перед выпариванием пробы исследуемой воды в фарфоровой чашке.

9.3.7.2 10 см³ пробы исследуемой воды по 9.3.7.1 помещают в фарфоровую чашку, прибавляют 1 см³ раствора салициловокислого натрия (9.3.3) и выпаривают на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток увлажняют добавлением 1 см³ концентрированной серной кислоты (5.2),

тщательно растирают его стеклянной палочкой и оставляют на 10 мин. Затем добавляют 5—10 см³ дистиллированной воды (5.2) и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, прибавляют 7 см³ раствора гидроокиси натрия (9.3.4), доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают. Далее в течение 10 мин после прибавления раствора гидроокиси натрия проводят определение по 9.4, пока окраска пробы не изменилась.

9.4 Проведение измерений

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

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

Полученный по 8.5.1 результат представляет собой массовую концентрацию нитратов (мг/дм³). При необходимости представления результатов в виде массовой концентрации нитратов азота необходимо результат, полученный по 8.5.1, умножить на коэффициент 0,23.

9.6 Метрологические характеристики

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

Таблица 6

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

9.7 Контроль качества результатов измерений — по 5.7.

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

Библиография

- | | |
|---|--|
| [1] Рекомендация
МИ 2881—2004* | Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа* |
| [2] Руководство ЕВРОХИМ/СИТ | АК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях». 2—е издание, 2000, пер. с англ. — СПб, ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002 г. |
| [3] Рекомендации по
стандартизации
Р 50.1.060—2006* | Государственная система обеспечения единства измерений. Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений |

* Действуют в Российской Федерации.

УДК 628.1.033:006.354

МКС 13.060.50

ТН ВЭД 220100000
220110000

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

Подписано в печать 02.03.2015. Формат 60 × 84^{1/8}. Гарнитура Ариал.

Усл. печ. л. 2,79. Тираж 31 экз. Зак. 584.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»,
123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru