

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ
ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТОВ В
ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С
ИОНСЕЛЕКТИВНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ**

Ростов-на-Дону
1995

РД 52.24.367-95

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Гидрохимическим институтом, Малым научно-производственным предприятием "Аквагест"

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.Ф. Быстрова

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Начальником ГУЭМЗ Росгидромета Цатуровым Ю.С. 17.04.95

4 ОДОБРЕН Секцией по методам химического и радиологического мониторинга природной среды ЦКПМ Росгидромета 11.04.95, протокол N 2

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано Гидрохимическим институтом в 1995 г. N 16

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП в 1995 г. N 367

7 ВЗАМЕН РД 52.24.16-85

Введение

Азот относится к числу биогенных элементов и его соединения имеют особое значение для развития жизни в водных объектах. При отсутствии азотсодержащих соединений в воде рост и развитие водной растительности прекращается, однако избыток этих соединений также приводит к негативным последствиям, вызывая процессы эвтрофирования водного объекта и ухудшение качества воды.

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

Источниками поступления соединений азота в природные воды являются разложение клеток отмерших организмов, прижизненные выделения гидробионтов, атмосферные осадки, фиксация из воздуха в результате жизнедеятельности азотфиксирующих бактерий. Значительное количество азота может попадать в водные объекты с бытовыми, сельскохозяйственными и промышленными сточными водами.

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

Нитраты являются конечным продуктом минерализации органических азотсодержащих веществ, их содержание в воде, как правило, значительно превышает содержание аммонийного и нитритного азота. В незагрязненных водных объектах концентрация нитратного азота обычно не превышает десятков микрограммов в кубическом дециметре. Для нитратов характерно уменьшение содержания в вегетационный период за счет потребления водными растениями и увеличение осенью при отмирании водных организмов и минерализации органических веществ. Максимальное содержание нитратов наблюдается в зимний период.

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

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИОНСЕЛЕКТИВНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Дата введения 01.07.95 г.

1 Назначение и область применения методики

Настоящий руководящий документ устанавливает потенциометрическую методику выполнения измерений массовой концентрации нитратов в пробах поверхностных вод суши в диапазоне 0,6 - 6200 мг/дм³ с ионселективным электродом.

2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

В соответствии с ГОСТ 27384 погрешность выполнения измерений массовой концентрации нитратов в природных водах не должна превышать $\pm 25\%$ в диапазоне от 0,01 до 0,1 мг/дм³, $\pm 20\%$ в диапазоне от 0,1 до 3,0 мг/дм³ и 15% свыше 3,0 мг/дм³.

Установленные для настоящей методики значения характеристик погрешности и ее составляющих приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

| Диапазон измеряемых концентраций нитратов, С, мг/дм ³ | Характеристики составляющих погрешности, % | | Характеристика погрешности, % |
|--|---|-------------------------------|-------------------------------------|
| | случайной, $\sigma(\Delta)$ | систематической Δ_c | |
| 0,6 - 62 | 8 | 14 | 28 |
| св.62 - 6200 | 10 | 7 | 20 |

3 Метод измерения

В основу определения положено измерение потенциала электрода, селективного к нитрат-ионам. По величине электродного потенциала из градуировочной зависимости находят концентрацию в пробе нитрат-ионов.

Возможное мешающее влияние хлорид-, иодид- и бромид ионов устраняют введением в анализируемую пробу раствора сульфата серебра и фосфатного буферного раствора.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Ионномер любого типа, работающий в режиме милливольтметра, снабжённый магнитной мешалкой

4.1.2 Электрод измерительный ЭМ-020604 КСРЩ.418422.015 по КОРЩ.418422.015 ТУ или другой с аналогичными характеристиками.

4.1.3 Электрод вспомогательный хлорсеребряный ЭВЛ-1МЗ по ТУ 25.05.2181 или другого типа с аналогичными характеристиками.

4.1.4 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104.

4.1.5 Весы технические лабораторные любого типа 4 класса точности с пределом взвешивания 200 г.

4.1.6 Шкаф сушильный общелабораторного назначения по ГОСТ 13474.

4.1.7 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770 вместимостью:

100 см³ - 1

250 см³ - 1

1000 см³ - 1

4.1.8 Пипетка градуированная не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227 вместимостью:

2 см³ - 2

10 см³ - 1

4.1.9 Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью:
25 см³ - 2

4.1.10 Стаканы химические по ГОСТ 25336 вместимостью:

50 см³ - 8

500 см³ - 1

4.1.11 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336 - 2

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

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Стандартный образец нитрат-ионов или нитрат калия KNO₃ ГОСТ 4144, х.ч.

4.2.2 Сульфат серебра Ag₂SO₄ по ТУ 6-09-3703, х.ч.

4.2.3 Хлорид калия KCl по ГОСТ 4234, х.ч.

4.2.4 Гидроксид калия KOH по ГОСТ 4203, х.ч.

4.2.5 Ортофосфорная кислота H₃PO₄ по ГОСТ 6552, х.ч.

4.2.6 Вода дистиллированная, по ГОСТ 6709.

4.2.7 Фильтровальная бумага.

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

5 Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения нитратов производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05. Пробы помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой. Нитраты являются биохимически нестойким компонентом, поэтому анализ должен быть проведен в день отбора пробы. При охлаждении до 3-5 °С допускается хранение проб в течение 3 сут. Более длительное хранение возможно при замораживании пробы.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 Приготовление растворов и реактивов

6.1.1 Фосфатный буферный раствор (рН 2,2)

К 300 см³ дистиллированной воды приливают при перемешивании 68 см³ Н₃РO₄. В небольшом количестве дистиллированной воды растворяют 28 г КОН. Оба раствора смешивают в химическом стакане, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

6.1.2 Раствор сульфата серебра 10⁻² моль/дм³

3,117 г Ag₂SO₄ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см³ и доводят дистиллированной водой до метки на колбе. Хранят в темной склянке не более 3 мес.

6.1.3 Насыщенный раствор хлорида калия

60 г КСl растворяют в 200 см³ дистиллированной воды при температуре 50-60 °С. После охлаждения используют раствор над осадком для заполнения вспомогательного электрода.

6.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления готовят из стандартного образца нитрат-ионов или нитрата калия.

Приготовление градуировочных растворов из стандартного образца или нитрата калия осуществляют в соответствии с 6.2.1-6.2.7.

Для градуировочных растворов с концентрацией 1,00 · 10⁻¹ - 1,00 · 010⁻⁴; 2,00 · 10⁻⁵; 1,00 · 010⁻⁵ моль/дм³ погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 1 %, для градуировочного раствора с концентрацией 6,00 · 10⁻⁵ - 2 % относительно приписанного значения концентрации нитрат-ионов.

6.2.1 Раствор нитрата калия 1,00 · 010⁻¹ моль/дм³

Раствор готовят из стандартного образца нитратных ионов в соответствии с инструкцией по его применению, или 2,527 г KNO₃,

предварительно высушенного при 110 °С до постоянной массы, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 250 см³ и доводят объём дистиллированной водой до метки на колбе.

6.2.2 Раствор нитрата калия $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ (2,0 рNO₃)

Отбирают 10 см³ раствора KNO₃ $1,00 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

6.2.3 Раствор нитрата калия $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (3,0 рNO₃)

Отбирают 10 см³ раствора KNO₃ $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

6.2.4 Раствор нитрата калия $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (4,0 рNO₃)

Отбирают 10 см³ раствора KNO₃ $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

6.2.5 Раствор нитрата калия $6,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (4,2 рNO₃)

Отбирают 6,0 см³ раствора KNO₃ $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

6.2.6 Раствор нитрата калия $2,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (4,7 рNO₃)

Отбирают 2,0 см³ раствора KNO₃ $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

6.2.7 Раствор нитрата калия $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (5,0 рNO₃)

Отбирают 10 см³ раствора KNO₃ $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

Градуировочные растворы нитрата калия $1,00 \cdot 10^{-1}$ - $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ хранят не более 1 мес, $1,00 \cdot 10^{-3}$ - $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ готовят непосредственно перед использованием.

6.3 Подготовка прибора, измерительного и вспомогательного электродов к работе

Подготовку иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе осуществляют в соответствии с инструкциями по

их эксплуатации.

6.4 Установление градуировочной зависимости

В стаканы вместимостью 50 см³ вносят по 20 см³ раствора нитрата калия с концентрацией 1,00 · 10⁻⁵; 2,00 · 10⁻⁵; 6,00 · 10⁻⁵; 1,00 · 10⁻⁴; 1,00 · 10⁻³ моль/дм³ и добавляют по 2 см³ раствора сульфата серебра и по 2 см³ фосфатного буферного раствора. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор электроды и проводят измерение потенциала в градуировочных растворах от меньшей концентрации нитратных ионов (1,00 · 10⁻⁵ моль/дм³) к большей (1,00 · 10⁻³ моль/дм³). Глубина погружения электродов и скорость перемешивания должны быть одинаковыми во всех измерениях. Показания прибора записывают после установления постоянного значения потенциала. Время его установления зависит от концентрации нитрат-ионов в градуировочных растворах и составляет от нескольких секунд до минут.

Для каждой концентрации градуировочного раствора проводят по три параллельных измерения потенциала и за результат принимают среднее арифметическое. Градуировочную зависимость устанавливают в координатах: значения рNO₃ градуировочных растворов ($pNO_3 = - \lg [NO_3^-]$, где $[NO_3^-]$ - концентрация нитрат-ионов, моль/дм³) - соответствующие им значения потенциала, мВ.

Градуировочную зависимость устанавливают перед каждой серией определений, а также при замене измерительного или вспомогательного электродов.

Если инструкцией по эксплуатации прибора предусмотрен иной способ установления градуировочной зависимости (градуировки), то её устанавливают в соответствии с инструкцией к данному прибору.

7 Выполнение измерений

20 см³ анализируемой пробы вносят в стакан вместимостью 50 см³, приливают 2 см³ раствора сульфата серебра и 2 см³ фосфатного буферного раствора. Стакан устанавливают на магнитную мешалку,

погружают в раствор электроды, ожидают установления равновесного значения потенциала и записывают показания прибора.

После окончания измерения потенциала электроды отмывают дистиллированной водой. Отмывка электродов происходит достаточно быстро при трехкратной замене дистиллированной воды.

Температура анализируемой пробы должна быть одинакова с температурой растворов при установлении градуировочной зависимости.

8 Вычисление результатов измерений

Значение pNO_3 в анализируемых пробах находят по градуировочной зависимости. Массовую концентрацию нитратов C_x , мг/дм³, рассчитывают по следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} pNO_3 &= -\lg[NO_3^-]; & C_{NO_3} &= 10^{-pNO_3} \text{ моль/дм}^3; \\ C_x &= 10^{-pNO_3} \cdot 62,05 \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3 \end{aligned} \quad (1)$$

или находят из таблицы 2 для значений pNO_3 в диапазоне 4-5. Для перевода в pNO_3 мг/дм³ в диапазоне 3-4 увеличивают табличные значения в 10 раз. Например, pNO_3 , равный 4,41, соответствует 2,41 мг/дм³, pNO_3 , равный 3,41 - 24,1 мг/дм³.

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

$$C_x \pm \frac{\Delta \cdot C_x}{100}, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95) \quad (2)$$

где Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации нитратов (таблица 1).

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

Таблица 2 - Пересчет значений рNO₃ в концентрацию нитратных ионов

| рNO ₃ | С, г/дм ³ | рNO ₃ | С, мг/дм ³ | рNO ₃ | С, г/дм ³ | рNO ₃ | С, мг/дм ³ |
|------------------|-------------------------|------------------|--------------------------|------------------|-------------------------|------------------|--------------------------|
| 4,00 | 6,20 | 4,26 | 3,40 | 4,52 | 1,87 | 4,78 | 1,02 |
| 4,01 | 6,05 | 4,27 | 3,32 | 4,53 | 1,82 | 4,79 | 1,00 |
| 4,02 | 5,92 | 4,28 | 3,25 | 4,54 | 1,78 | 4,80 | 0,98 |
| 4,03 | 5,78 | 4,29 | 3,17 | 4,55 | 1,74 | 4,81 | 0,96 |
| 4,04 | 5,65 | 4,30 | 3,10 | 4,56 | 1,70 | 4,82 | 0,93 |
| 4,05 | 5,52 | 4,31 | 3,03 | 4,57 | 1,66 | 4,83 | 0,91 |
| 4,06 | 5,39 | 4,32 | 2,96 | 4,58 | 1,63 | 4,84 | 0,89 |
| 4,07 | 5,27 | 4,33 | 2,89 | 4,59 | 1,59 | 4,85 | 0,87 |
| 4,08 | 5,15 | 4,34 | 2,83 | 4,60 | 1,55 | 4,86 | 0,85 |
| 4,09 | 5,03 | 4,35 | 2,76 | 4,61 | 1,52 | 4,87 | 0,83 |
| 4,10 | 4,92 | 4,36 | 2,70 | 4,62 | 1,48 | 4,88 | 0,81 |
| 4,11 | 4,81 | 4,37 | 2,64 | 4,63 | 1,45 | 4,89 | 0,79 |
| 4,12 | 4,70 | 4,38 | 2,58 | 4,64 | 1,42 | 4,90 | 0,78 |
| 4,13 | 4,59 | 4,39 | 2,52 | 4,65 | 1,38 | 4,91 | 0,76 |
| 4,14 | 4,49 | 4,40 | 2,46 | 4,66 | 1,35 | 4,92 | 0,74 |
| 4,15 | 4,38 | 4,41 | 2,41 | 4,67 | 1,32 | 4,93 | 0,72 |
| 4,16 | 4,28 | 4,42 | 2,35 | 4,68 | 1,29 | 4,94 | 0,71 |
| 4,17 | 4,19 | 4,43 | 2,30 | 4,69 | 1,23 | 4,95 | 0,69 |
| 4,18 | 4,09 | 4,44 | 2,25 | 4,70 | 1,20 | 4,96 | 0,67 |
| 4,19 | 4,00 | 4,45 | 2,19 | 4,71 | 1,18 | 4,97 | 0,66 |
| 4,20 | 3,91 | 4,46 | 2,14 | 4,72 | 1,15 | 4,98 | 0,64 |
| 4,21 | 3,82 | 4,47 | 2,10 | 4,73 | 1,12 | 4,99 | 0,63 |
| 4,22 | 3,73 | 4,48 | 2,05 | 4,74 | 1,10 | 5,00 | 0,62 |
| 4,23 | 3,65 | 4,49 | 2,00 | 4,75 | 1,07 | | |
| 4,24 | 3,56 | 4,50 | 1,96 | 4,76 | 1,05 | | |
| 4,25 | 3,48 | 4,51 | 1,91 | 4,77 | 1,03 | | |

9 Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности проводят с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы. Периодичность контроля - не менее одной контрольной на 15-20 рабочих проб за период, в течение которого условия проведения анализа неизменны.

Измеряют концентрацию нитрат-ионов в исходной пробе (C_x), в пробе, разбавленной в n раз ($n = 1,5 \div 2,5$) (C_p) и в пробе, разбавленной в n раз с введенной добавкой (C_{pd}). Величина добавки (C_d) должна соответствовать содержанию нитрат-ионов в исходной пробе. Если нитраты в исходной пробе не обнаружены, величина добавки должна быть равна минимально определяемой концентрации.

Результат контроля признают удовлетворительным, если:

$$|C_{pd} - C_p - C_d| + |n \cdot C_p - C_x| \leq K_n \quad (3)$$

Норматив контроля погрешности (K_n) рассчитывают по формуле:

$$K_n = \Delta_c + 3,31 \sigma(\Delta) \quad (P=0,95), \quad (4)$$

где Δ_c и $\sigma(\Delta)$ - характеристики систематической и случайной

составляющих погрешности измерения концентрации нитратов в исходной пробе.

Если в исходной пробе нитраты не обнаружены, то погрешность рассчитывают для концентрации добавки.

При превышении норматива повторяют измерение с использованием другой пробы. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

10 Требования безопасности

10.1 При выполнении измерений массовой концентрации нитратов в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования

безопасности, установленные в "Правилах по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета", Л., Гидрометеиздат, 1983, или в "Типовой инструкции по технике безопасности для гидрохимических лабораторий служб Роскомвода", М., 1995.

10.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 2,3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

10.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

11 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессионального образования, но имеющие стаж работы в лаборатории не менее года и освоившие методику анализа.

12 Затраты времени на проведение анализа

На приготовление растворов и реактивов в расчете на 100 определений требуется 3,0 чел.-ч.

На выполнение измерений и вычисление результата анализа единичной пробы - 0,1 чел.-ч.

На выполнение измерений и вычисление результатов анализа серии из 10 проб - 1 чел.-ч.

Затраты времени на подготовку посуды включены в затраты времени на проведение анализа.

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**СВИДЕТЕЛЬСТВО N 16
об аттестации МВИ**

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации нитратов в поверхностных водах суши потенциометрическим методом с ионселективным электродом.

ОСНОВАНА на измерение потенциала электрода, селективного к нитрат-ионам. По величине электродного потенциала из градуировочной зависимости находят концентрацию в пробе нитрат-ионов.

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом, МНПП "Акватест".

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.367-95.

АТТЕСТОВАНА в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1985 г., и метрологической экспертизы материалов в 1995 г.

В результате аттестации МВИ установлено:

1. МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

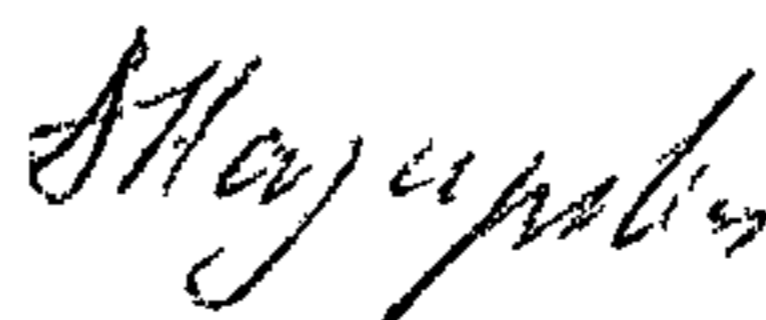
Значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

| Диапазон измеряемых концентраций нитратов, С, мг/дм ³ | Характеристики составляющих погрешности, % | | Характеристика погрешности, % |
|--|---|-------------------------------|-------------------------------------|
| | случайной, $\sigma(\Delta)$ | систематической Δ_c | |
| 0,6 - 62 | 8 | 14 | 28 |
| св.62 - 6200 | 10 | 7 | 20 |

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.367-95.

Дата выдачи свидетельства март 1995 г.

Главный метролог ГУ ГХИ



А.А. Назарова