

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

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

Ростов-на-Дону
1995

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 Ионмер любого типа, работающий в режиме милливольтметра, снабжённый магнитной мешалкой

4.1.2 Электрод измерительный ЭМ-020604 КСРШ.418422.015 по КОРШ.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 КОН 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 KCl 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 · 10⁻⁴; 2,00 · 10⁻⁵; 1,00 · 10⁻⁵ 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 · 10⁻¹ 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 объем дистиллированной водой до метки на колбе.

6.2.2 Раствор нитрата калия $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ (2,0 рН_{NO₃})

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 рН_{NO₃})

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 рН_{NO₃})

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 рН_{NO₃})

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 рН_{NO₃})

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 рН_{NO₃})

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 pNO_3 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:

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

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 ρNO_3 в концентрацию нитратных ионов

ρNO_3	$C, \text{ г/дм}^3$	ρNO_3	$C, \text{ мг/дм}^3$	ρNO_3	$C, \text{ г/дм}^3$	ρNO_3	$C, \text{ мг/дм}^3$
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:

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

где Δ_c и $\sigma(\dot{\Delta})$ - 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., Гидрометеониздат, 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, МНП "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:

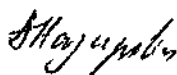
Значения характеристик погрешности и ее составляющих ($P=0,95$)

Диапазон измеряемых концентраций нитратов, $C, \text{мг/дм}^3$	Характеристики составляющих погрешности, %		Характеристика погрешности, %
	случайной, $\sigma(\bar{\Delta})$	систематической Δ	
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