

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»

ФГУП «УРАНГЕО»



Научный совет по  
аналитическим методам

Химические методы  
Методика № 438 - X

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА В ВОДАХ  
МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ИОНОМЕТРИИ

(редакция 2005 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2006



10 ИЮН 2008

**№ 438-Х**      **ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА В ВОДАХ МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ИОНОМЕТРИИ**

**РАЗРАБОТАНА:**                      Всероссийским научно-исследовательским институтом минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ВИМС)

**ИСПОЛНИТЕЛИ:**                      Бебешко Г. И., Нестерина Е. М.

**РАССМОТРЕНА И РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:**                      Научным советом по аналитическим методам (НСАМ) при ФГУП «ВИМС» (протокол № 74 от 13.11.1994 г.)

**ДОПОЛНЕНА И АКТУАЛИЗИРОВАНА**                      ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ФГУП «ВИМС»), 2005 г. (протокол № 89 от 27.05.2005 г.)

**УТВЕРЖДЕНА:**                      Федеральным научно-методическим центром лабораторных исследований и сертификации минерального сырья (ФНМЦ МПР)

Руководитель  
ФНМЦ МПР

А.А.Рогожин

Методика переработана в соответствии с ГОСТ 8.563-96 и ОСТ 41-08-205-04.

Право тиражирования и распространения принадлежит Федеральному научно-методическому центру лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС».

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА В ВОДАХ МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ИОНОМЕТРИИ

## НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для определения массовой концентрации нитрат-иона в питьевых, природных поверхностных и подземных водах, а также в очищенных сточных водах с минерализацией, не превышающей 5 мг/дм<sup>3</sup>.

Диапазон определяемых массовых концентраций нитрат-иона составляет от 5 до 1000 мг/дм<sup>3</sup>.

Методика не применима для анализа вод с содержанием хлорид-иона более 1,5 г/дм<sup>3</sup>, бромид-иона более 65 мг/дм<sup>3</sup>, гидрокарбонат-иона и сульфат-иона более 1 г/дм<sup>3</sup> и нитрит-иона более 50 мг/дм<sup>3</sup>.

## 1. СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

Методика основана на измерении концентрационного потенциала, возникающего на границе нитратселективного электрода и раствора, содержащего нитрат-ион [1]. Потенциал нитратселективного электрода измеряют относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Контакт между электродами в растворе осуществляют через солевой мостик. Гальваническую ячейку можно представить следующей схемой:



Нитратселективный электрод имеет жидкостную мембрану на основе ионита нитрата тетрадециламмония.

В диапазоне активностей иона нитрата от 4,0 до 1,0  $pNO_3$  функция электрода подчиняется уравнению Нернста. Крутизна градуировочной характеристики в условиях проведения анализа составляет  $54 \pm 3$  мВ/ $pNO_3$  в диапазоне концентраций нитрат-иона от 50 до 1000 мг/дм<sup>3</sup>. При концентрации от 5 до 50 мг/дм<sup>3</sup> наблюдается незначительное, но воспроизводимое отклонение функции от линейности. Падение потенциала на этом участке графика функции составляет  $50 \pm 6$  мВ.

Допустимый диапазон  $pH$  анализируемых растворов находится в интервале значений от 3,0 до 10,0 ед.  $pH$ .

На функцию нитратселективного электрода основное мешающее влияние оказывают  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$  и  $NO_2^-$  - анионы.

Для устранения их мешающего влияния потенциометрические измерения проводят на фоне буферного раствора [1], содержащего ацетат свинца (II), оксид свинца и сульфаминовую кислоту и имеющего  $pH$  6,8.

Двухвалентный свинец является осаждающим реагентом для галогенид- и гидрокарбонат- ионов, а сульфаминовая кислота связывает нитрит-ион в диазосоединение. Кроме того, используемый буферный раствор является флокулянтom органических соединений и протектором от биологической деградации нитрат-иона.

На фоне предложенного буферного раствора возможно определение нитрат-иона в присутствии следующего количества анионов:  $Cl^-$  - до 1,5 г/дм<sup>3</sup>,  $Br^-$  - до 65 мг/дм<sup>3</sup>,  $HCO_3^-$  - до 1,0 г/дм<sup>3</sup>,  $SO_4^{2-}$  - до 1,0 г/дм<sup>3</sup>,  $NO_2^-$  - до 50 мг/дм<sup>3</sup>.

Для нахождения концентрации нитрат-иона в пробе строят градуировочный график по растворам нитрата калия, которые подготавливают к измерениям так же, как и анализируемый раствор пробы.

## 2. ЗНАЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика количественного химического анализа обеспечивает с вероятностью  $P = 0,95$  получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Указанные в таблице погрешности соответствуют требованиям к точности, принятым в МПР России [2].

Таблица 1

Диапазон измерений нитрат-иона, значения характеристики погрешности измерений при доверительной вероятности  $P = 0,95$

Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений) $\pm \Delta$ , мг/дм <sup>3</sup>
Нитрат-ион (NO <sup>3-</sup> )	от 5,0 до 10,0 вкл.	0,30 С
	св. 10,0 до 30,0 вкл.	0,20 С
	св. 30,0 до 1 000 вкл.	0,10 С

## 3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

### 3.1. Средства измерений.

- Прибор для измерений ЭДС - милливольтметр или иономер, имеющий высокое входное сопротивление (порядка  $10^{12}$  Ом) и точность измерений не хуже  $\pm 1$  мВ. Используют иономер "Эксперт- 001", И.120 или аналогичный [3].

- Измерительный электрод – твердофазный нитратселективный электрод с мембраной на основе нитрата тетрадециламмония. Используют электрод марки "ЭЛИТ 021" фирмы "НИКО АНАЛИТ" (Москва) или аналогичный [4].

- Электрод сравнения – хлоридсеребряный, марки ЭВЛ-1МЗ (Гомель) по ТУ 25.05.2181-77 или аналогичный.

- Весы аналитические лабораторные, 2 кл. точности, ГОСТ 24104.

- Весы аналитические лабораторные, 4 кл. точности, ГОСТ 24104.

- Колбы мерные 1-25 (50, 100, 500) – 2, ГОСТ 1770.

- Пипетки 5-2-1, ГОСТ 20292.

- Пипетки с шариком 2-2-5 (10), ГОСТ 20292.

- Цилиндр мерный 1-100, ГОСТ 1770.

### 3.2. Вспомогательное оборудование, посуда.

- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева, ГОСТ 14419.

- Электрощкаф СНОЛ «Термикс», ТУ 34-021-11317779 или аналогичный.

- Магнитная мешалка ММ, ТУ 64-1-1503 или аналогичная.

- Электролитический мостик любого типа.

- Стаканы В-1-50 ТХС, ГОСТ 25336.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п. 3.1 и 3.2.

### 3.3. Реактивы и материалы.

- Уксусная кислота ледяная, чда, ГОСТ 61.
- Сульфаминовая кислота, чда, ГОСТ 5821.
- Аммиак водный, чда, ГОСТ 3760.
- Калий азотнокислый, хч, ГОСТ 4217.
- Калий хлористый, хч, ГОСТ 4234.
- Натрий уксуснокислый 3-водный, хч, ГОСТ 1302.
- Свинец (II) оксид, чда, ГОСТ 9199.
- Свинец уксуснокислый 3-водный, хч, ГОСТ 1027.
- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.
- Фильтры обеззоленные «синяя лента», диаметром 9 см, ТУ 6-09-1678.
- Бумага полупрологарифмическая, ПЛН, ГОСТ 334.
- Бумага масштабнo-координатная марки Н.

Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже «чда».

## 4. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях в соответствии с ГОСТ 15150.

Температура окружающего воздуха  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ .

Относительная влажность (30 - 80)%.

Атмосферное давление (84 - 106) кПа.

Частота переменного тока  $(50 \pm 1)$  Гц.

Напряжение в сети  $(220 \pm 10)$  В.

Содержание агрессивных веществ в воздухе помещения не должно превышать санитарных норм.

## 5. ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Пробы анализируемых вод отбирают в стеклянные или полиэтиленовые сосуды. Если пробы кислые, то их подщелачивают до  $pH$  7 раствором аммиака. Сосуды, заполненные до краев растворами проб, плотно закупоривают и не откупоривают до начала проведения анализа, так как под воздействием бактерий из воздуха возможна биологическая деградация нитрат-иона.

При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа,
- место, время отбора,
- номер пробы,
- должность, фамилия отбирающего пробы, дата.

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с методикой анализа.

## 6. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА.

### 6.1. Подготовка измерительного оборудования к работе.

Подготовку иономера и электродов производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации. Иономер должен быть поверен.

### 6.2. Приготовление вспомогательных растворов.

#### 6.2.1. Раствор ацетата натрия для заполнения электролитического мостика.

81,6 г  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  растворяют в 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

#### 6.2.2. Раствор хлористого калия для заполнения электрода сравнения.

22,40 г  $KCl$  растворяют в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

#### 6.2.3. Буферный раствор I (0,02 М по ацетату свинца, 0,01 М по оксиду свинца и 0,01 М по сульфаминовой кислоте).

3,790 г ацетата свинца, 1,115 г оксида свинца и 1,050 г сульфаминовой кислоты растворяют в 400 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при перемешивании до исчезновения желтой окраски (около 10-12 часов). Фильтруют раствор в мерную колбу емкостью 500 см<sup>3</sup>, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор устойчив в течение 1 месяца.

Если заранее известно, что нитрит-ион отсутствует в пробах, сульфаминовую кислоту не добавляют.

#### 6.2.4. Буферный раствор II (0,2 М по ацетату свинца, 0,1 М по оксиду свинца).

Его готовят из 37,90 г ацетата свинца и 11,15 г оксида свинца также, как и буферный раствор I. Срок хранения 1 месяц.

### 6.3. Приготовление градуировочных растворов нитрат-иона.

#### 6.3.1. Основной раствор с массовой концентрацией нитрат-иона 10 г/дм<sup>3</sup>.

Предварительно высушивают соль  $KNO_3$  в течение 4 часов в сушильном шкафу при температуре 130°C. Навеску высушенной соли массой 1,6306 г растворяют в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу емкостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор устойчив в течение 3 месяцев.

#### 6.3.2. Раствор А с массовой концентрацией нитрат-иона 1000 мг/дм<sup>3</sup> или $pC_{NO_3} = 1,80$ .

В колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> пипеткой помещают 10 см<sup>3</sup> основного раствора, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор устойчив в течение 1 месяца.

#### 6.3.3. Раствор Б с массовой концентрацией нитрат-иона 500 мг/дм<sup>3</sup> или $pC_{NO_3} = 2,09$ .

В колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают пипеткой 5 см<sup>3</sup> основного раствора, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор устойчив в течение 1 недели.

#### 6.3.4. Раствор В с массовой концентрацией нитрат-иона 100 мг/дм<sup>3</sup> или $pC_{NO_3} = 2,80$ .

В колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают пипеткой 10 см<sup>3</sup> раствора А, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор готовят в день применения.

**6.3.5. Раствор Г** с массовой концентрацией нитрат-иона 10 мг/дм<sup>3</sup> или  $pC_{NO_3} = 3,80$ .

В колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают пипеткой 10 см<sup>3</sup> раствора В, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор готовят в день применения.

**6.3.6. Раствор Д** с массовой концентрацией нитрат-иона 5 мг/дм<sup>3</sup> или  $pC_{NO_3} = 4,09$ .

В колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают пипеткой 5 см<sup>3</sup> раствора В, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор готовят в день применения.

**6.3.7.** Градуировочные растворы для проб, содержащих менее 250 мг/дм<sup>3</sup> хлорид-иона.

В стаканы вместимостью 50 см<sup>3</sup> пипеткой помещают по 10 см<sup>3</sup> каждого из растворов с концентрацией нитрат-иона соответственно 5, 10, 100, 500, 1000 мг/дм<sup>3</sup> и прибавляют пипеткой по 10 см<sup>3</sup> буферного раствора I, приготовленного по п. 6.2.3.

**6.3.8.** Градуировочные растворы для проб, содержащих 250 мг/дм<sup>3</sup> хлорид-иона и более.

Градуировочные растворы готовят аналогичным образом, прибавляя к растворам сравнения пипеткой по 10 см<sup>3</sup> буферного раствора II, приготовленного по п. 6.2.4.

#### **6.4. Построение градуировочной характеристики**

На магнитную мешалку помещают стакан с одним из градуировочных растворов, приготовленных по п. 6.3.7 или 6.3.8, включают мешалку. В раствор опускают электродную пару (измерительный и вспомогательный электроды), подключенную к иономеру, и по истечении 0,5 – 1 мин считывают установившееся значение разности потенциалов на электродной паре. Затем электроды обмывают водой, промокают фильтровальной бумагой, помещают в стакан со следующим градуировочным раствором и производят такую же процедуру измерений. Следует придерживаться правила: каждый последующий раствор должен быть большей концентрации, чем предыдущий.

По результатам измерений строят градуировочный график по п.8.

В дальнейшем через каждые 10-15 измерений в пробах необходимо контролировать стабильность градуировочной характеристики. Средствами контроля являются градуировочные растворы в количестве не менее трех.

#### **6.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики.**

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят одновременно с измерением анализируемых растворов. Средствами контроля являются приготовленные растворы для градуировки (не менее трех растворов, отвечающих по концентрации определяемого элемента приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для градуировки каждого раствора следующего условия:

$$|C - C_0| \leq 0,33 \Delta,$$

- где  $C$  - результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого элемента (нитрат-иона) в растворе для градуировки, мг/дм<sup>3</sup>;
- $C_0$  - аттестованное значение концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки (по точной навеске  $KNO_3$ );
- $\Delta$  - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки ( $C_0$ ). Значения  $\Delta$  приведены в табл.1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное его измерение с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика не стабильна, выясняют причины нестабильности и повторяют контроль ее стабильности с использованием других растворов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график

## 7. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

### 7.1. Подготовка пробы

Специальной подготовки проб к анализу не требуется. Исключение составляют лишь сильно мутные пробы. Во избежание механического повреждения мембраны такие воды предварительно фильтруют.

### 7.2. Определение нитрат-иона

Предварительно с целью «кондиционирования» нитратселективного электрода выполняют несколько раз измерения разности потенциалов на электродной паре в градуировочных растворах до получения стабильных показаний: разность потенциалов в одних и тех же растворах не должна отличаться более чем на  $\pm 3$  мВ.

#### **Пробы, содержащие менее 250 мг/дм<sup>3</sup> хлорид-иона.**

В стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают пипетками 10 см<sup>3</sup> анализируемой воды и 10 см<sup>3</sup> буферного раствора I, приготовленного по п. 6.2.3. Устанавливают стакан на включенную магнитную мешалку и погружают в раствор электроды. Через 0,5 – 1 мин фиксируют установившееся значение потенциала.

#### **Пробы, содержащие 250 и более мг/дм<sup>3</sup> хлорид-иона**

В стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают пипетками 10 см<sup>3</sup> анализируемой воды и 10 см<sup>3</sup> буферного раствора II, приготовленного по п. 6.2.4, добавляют пипеткой 0,5 см<sup>3</sup> раствора аммиака. Стакан закрывают покровным стеклом, кипятят 2 мин, после остывания фильтруют раствор в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Содержимое колбы переливают в стакан на 50 см<sup>3</sup>, устанавливают стакан на включенную магнитную мешалку и погружают в раствор электроды. Через 0,5 – 1 мин фиксируют установившееся значение потенциала.

При перенесении электродов из одного раствора в другой их обмывают дистиллированной водой и промокают фильтровальной бумагой. Замеры в растворах проб производят по порядку их номеров.

По окончании работы электроды хранят в сухом виде.

Температура градуировочных растворов и растворов проб должна быть одинаковой.

## 8. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ЭДС

Современные микропроцессорные иономеры (типа «Эксперт-001») позволяют производить калибровку и измерение концентрации без построения градуировочного графика. Если в используемом приборе не предусмотрен автоматический расчет концентрации, строят градуировочный график одним из нижеприведенных способов.

### 8.1. Первый способ

На полулогарифмической бумаге по оси ординат в линейном масштабе откладывают величину потенциала в мВ, по оси абсцисс – в логарифмическом масштабе концентрацию нитрат-иона в градуировочных растворах в мг/дм<sup>3</sup>. Через полученные точки проводят прямую линию.

По измеренной разности потенциалов на электродной паре в пробе, содержащей менее 250 мг/дм<sup>3</sup> хлорид-иона, находят из графика концентрацию  $C$  в мг/дм<sup>3</sup>.

Для определения концентрации нитрат-иона в пробе, содержащей 250 и более мг/дм<sup>3</sup> хлорид-иона, концентрацию  $C$ , найденную из графика, умножают на коэффициент 1,25 (учет разбавления пробы).

### 8.2. Второй способ

На масштабнo-координатной бумаге (миллиметровой) по оси ординат откладывают величину потенциала в мВ, а по оси абсцисс – значения  $pC_{NO_3}$  градуировочных растворов. Через полученные точки проводят прямую линию. По измеренной разности потенциалов в пробе из графика находят величину  $pC_{NO_3}$  в пробе. Для пересчета этой величины в мг/дм<sup>3</sup> для проб, содержащих менее 250 мг/дм<sup>3</sup>, пользуются непосредственно таблицей 2, для проб, содержащих 250 и более мг/дм<sup>3</sup> хлорид-иона, величину, найденную по таблице, умножают на коэффициент 1,25.

Таблица 2.

Пересчет величин  $pC_{NO_3}$  в мг/дм<sup>3</sup>

$pC_{NO_3}$	мг/дм <sup>3</sup>	$pC_{NO_3}$	мг/дм <sup>3</sup>	$pC_{NO_3}$	мг/дм <sup>3</sup>	$pC_{NO_3}$	мг/дм <sup>3</sup>	$pC_{NO_3}$	мг/дм <sup>3</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4,09	5	3,45	22	3,05	55	2,59	160	2,15	440
4,01	6	3,41	24	3,01	60	2,56	170	2,11	480
3,95	7	3,38	26	2,98	65	2,54	180	2,08	520
3,89	8	3,34	28	2,95	70	2,52	190	2,04	560
3,84	9	3,32	30	2,92	75	2,49	200	2,01	600
3,8	10	3,29	32	2,89	80	2,45	220	1,99	640
3,75	11	3,26	34	2,86	85	2,41	240	1,96	680
3,71	12	3,24	36	2,84	90	2,38	260	1,94	720

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3,68	13	3,21	38	2,82	95	2,34	280	1,91	760
3,65	14	3,19	40	2,8	100	2,32	300	1,89	800
3,62	15	3,17	42	2,75	110	2,29	320	1,87	840
3,59	16	3,15	44	2,71	120	2,26	340	1,85	880
3,56	17	3,13	46	2,68	130	2,24	360	1,83	920
3,54	18	3,11	48	2,65	140	2,21	380	1,81	960
3,52	19	3,09	50	2,62	150	2,19	400	1,8	1000
3,49	20								

## 9. ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

В протокол КХА заносят результат измерения в виде:

$$C \text{ и } \Delta, P=0,95$$

где  $C$  - массовая концентрация нитрат-иона (мг/дм<sup>3</sup>),  
 $\Delta$  - характеристика погрешности измерения, соответствующая  $C$  при  $P = 0,95$ .

Значения  $\Delta$  приведены в таблице 1 (п.2). Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же порядка, что и значение характеристики погрешности.

## 10. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ КХА

**10.1.** Алгоритм проведения оперативного контроля внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности и повторяемости.

Оперативный контроль внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности проводят с использованием рабочих проб путем сопоставления расхождений  $D_K$  между двумя результатами анализа (первичного -  $C_P$  и повторного -  $C_K$ ), полученными в разных условиях (время, исполнители и т.д.) с нормативом (пределом) оперативного контроля  $D$ .

Внутрилабораторную прецизионность контрольных измерений признают удовлетворительной, если:

$$D_K = |C_P - C_K| \leq D$$

и неудовлетворительной, если  $D_K > D$ .

Значение  $D$  приведены в таблице 3.

Выбор значения  $D$  проводят по значениям

$$\bar{C} = \frac{C_P + C_K}{2}.$$

Таблица 3

Значения нормативов (пределов) оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности и повторяемости при доверительной вероятности  $P=0,90$

Диапазон измерений нитрат-иона, мг/дм <sup>3</sup>	Значения нормативов (пределов) контроля (для двух результатов измерений, $m=2$ ), мг/дм <sup>3</sup>	
	внутрилабораторной прецизионности, $D$	повторяемости, $d$
1	2	3
от. 5,0 до 10,0 вкл.	0,36 С	0,18 С
св. 10,0 до 30,0 вкл.	0,24 С	0,12 С
св. 30,0 до 1000 вкл.	0,12 С	0,06 С

При необходимости исполнитель анализа выполняет контроль повторяемости (сходимости) результатов. Норматив контроля (Н.К.) для двух результатов измерений составляет  $\sim 0,5 D$  и приведен в таблице 3 гр. 3).

Значение стандартного отклонения повторяемости ( $\tilde{\sigma}_{cx}$ ) может быть определено экспериментальным путем, в этом случае  $d = 2,33 \cdot \tilde{\sigma}_{cx}$ ,  $P=0,90$ .

**10.2.** Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности (точности) с использованием метода добавок

Образцами для оперативного контроля погрешности являются рабочие пробы, в которые добавляют государственные стандартные образцы растворов в таком количестве, чтобы концентрация добавки была близкой к содержанию компонента в пробе. При этом концентрация определяемого компонента вместе «с добавками» должна лежать строго в диапазоне измерений, предусмотренном в данной методике.

Оперативный контроль погрешности с использованием «метода добавок» состоит в сравнении результата контрольной процедуры  $K_k$ , равного разности между результатом контрольного измерения массовой концентрации компонента в пробе с добавкой -  $C'$ , в пробе без добавки -  $C$  и величиной добавки -  $C_0$ , с нормативом оперативного контроля погрешности  $K_d$ .

Точность контрольных измерений признают удовлетворительной, если:

$$K_k = |C' - C - C_0| \leq K_d$$

и неудовлетворительной, если  $K_k > K_d$ .

Норматив оперативного контроля погрешности рассчитывают по формуле:

$$K_d = 0,84 \cdot \sqrt{(\Delta C')^2 + (\Delta C)^2}, \text{ мг/дм}^3; P=0,90$$

где  $\Delta C'$ ,  $\Delta C$  (мг/дм<sup>3</sup>) - значения характеристики погрешности (без учета знака), соответствующие массовой концентрации компонента в пробе с «добавкой» и без «добавки», соответственно (таблица 1). Они совпадают, если  $C'$  и  $C$  попадают в один диапазон концентраций.

## 11. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

Для обеспечения точности необходимо строго соблюдать пропись инструкции.

Перед началом измерений потенциала проверяют чувствительность (крутизну) функции нитратселективного электрода. Используют крутизну  $54 \pm 3$  мВ/  $pNO_3$ .

Не допустим дрейф потенциала электрода вследствие изменения температуры измеряемого раствора, неравномерного его перемешивания, загрязнения поверхности электрода, нарушения проводимости в электрохимической цепи.

Реактивы, дистиллированная вода должны быть требуемой степени чистоты.

При превышении норматива оперативного контроля  $D$  и/или  $K$ , эксперимент повторяют. В случае повторного превышения указанных нормативов выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

На основе результатов оперативного контроля измерений единичных проб можно сделать заключение о наличии ( $D_K > D$ ,  $K_K > K_D$ ) или отсутствии ( $D_K < D$ ,  $K_K < K$ ) грубого нарушения хода анализа.

## 12. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

12.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с химическими реактивами ГОСТ 12.4.021.

12.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019 [5].

12.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

12.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

12.5. Корпуса блоков приборов должны быть заземлены.

12.6. При выполнении анализа необходимо строго соблюдать меры безопасности, предусмотренные в руководстве по эксплуатации прибора. [3,4,5]

12.7. При пользовании кислотами, приготовлении растворов реактивов следует руководствоваться общими правилами работы в химико-аналитических лабораториях [6].

12.8. Измерительные пипетки должны быть снабжены закрепленными на них резиновыми грушами.

12.9. Закрытые помещения при использовании в них приборов должны быть оснащены вентиляцией.

**12.10.** Выполнение измерений может проводить химик-аналитик, владеющий техникой анализа, изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Manassis G, Mitracas and Constantinous A. Alexiades.// Microchim. Acta. 1990. V.1. № 1-2. P. 7-16.
2. ОСТ 41-08-270-03. УКАР. Нормы точности при анализе подземных вод. М. 2003 г.
3. Техническое описание и инструкция по эксплуатации прибора «Эксперт-001».
4. Руководство по эксплуатации нитратселективного электрода «Элит-021». НИКО 418422.041-РЭ.
5. Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей и правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей. М., Атомиздат, 1974.
6. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М, ВИЭМС, 1976.

**ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. Н.М. ФЕДОРОВСКОГО (ФГУП ВИМС)**

Аккредитованная метрологическая служба, аттестат рег. № 01.00115-01

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 438**

*об аттестации методики количественного химического анализа № 438-Х*

*Методика количественного химического анализа: Определение нитрат-иона в водах методом прямой ионометрии.*

*разработана ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ФГУП «ВИМС»).*

*дополнена и актуализирована ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ФГУП «ВИМС»).*

*аттестована* в соответствии с ГОСТ 8.563-96, с изменениями № 1 и № 2 и ОСТ 41-08-205-04.

*Аттестация осуществлена: по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики количественного химического анализа.*

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

1. Диапазон измерений, значения показателя точности (погрешности) методики при доверительной вероятности  $P=0,95$ .

Диапазон измерений нитрат-иона, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), $\Delta$ , мг/дм <sup>3</sup>
от. 5,0 до 10,0 вкл.	0,30 С
св. 10,0 до 30,0 вкл.	0,20 С
св. 30,0 до 1000 вкл.	0,10 С

2. Значения нормативов (пределов) контроля погрешности результатов измерений.

2.1. Диапазон измерений, значения нормативов (пределов) контроля внутрилабораторной прецизионности и воспроизводимости.

Диапазон измерений нитрат-иона, мг/дм <sup>3</sup>	Значение нормативов (пределов) (для двух результатов измерений $m=2$ ), мг/дм <sup>3</sup>	
	внутрилабораторного контроля $P=0,90$	внешнего контроля, $P=0,95$
от. 5,0 до 10,0 вкл.	0,36 С	0,42 С
св. 10,0 до 30,0 вкл.	0,24 С	0,28 С
св. 30,0 до 1000 вкл.	0,12 С	0,14 С

2.2. Диапазон измерений значения нормативов оперативного контроля погрешности (точности) при проведении контроля с использованием образцов для контроля.

Диапазон измерений нитрат-иона, мг/дм <sup>3</sup>	Норматив внутрилабораторного контроля погрешности, К, мг/дм <sup>3</sup> (P=0,90)	Норматив внешнего контроля погрешности, К, мг/дм <sup>3</sup> (P=0,95)
от. 5,0 до 10,0 вкл.	0,25 С	0,30 С
св. 10,0 до 30,0 вкл.	0,17 С	0,20 С
св. 30,0 до 1000 вкл.	0,08 С	0,10 С

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль исполнителем процедуры выполнения анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль правильности результатов анализа;

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения анализа приведен в документе на методику анализа.

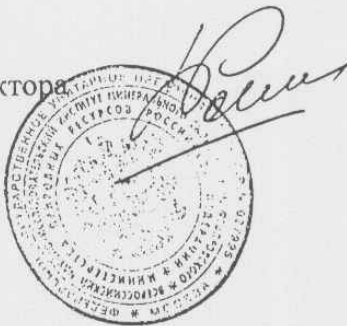
Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04. Контроль стабильности и правильности результатов анализа выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04 (раздел 7), ОСТ 41-08-265-04.

*Дата выдачи свидетельства: «27» мая 2005 г.*

*Срок действия до: «27» мая 2010 г.*

УТВЕРЖДЕНО

Заместитель Генерального директора  
ФГУП ВИМС



Рогожин А.А.