МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТОРГОВЛИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ДЕПАРТАМЕНТ ХИМИКО – ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО И ЛЕСОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА

ГОЛОВНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ АО «ОРГМИН»

БАЗОВАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ ООО НТФ «ХРОМОС»

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО НТФ «Хромос»
_____ М.Т. Джапаридзе
“25” января 2017 г.

СОГЛАСОВАНО
Генеральный директор
АО «ОРГМИН»
_____ И.В. Панов
“24” января 2017 г.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ (МАССОВОЙ ДОЛИ) ИОНОВ АММОНИЯ В ПОЧВАХ, ГРУНТАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ИЛЕ, ОСАДКАХ СТОЧНЫХ ВОД, ШЛАМАХ, ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ОТХОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Р 7б/194-2016

Методика допущена к применению в сфере государственного регулирования

Номер в реестре аттестованных методик Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений

ФР.1.31.2018.29177

МОСКВА 2017 г.

gost.e-ecolog.ru

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом АО «ОРГМИН».

Протокол заседания НТС АО «ОРГМИН» №1 от 24 января 2017г.

Методика аттестована Федеральным Государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»).

Свидетельство об аттестации **№ 205-01/RA.RU.311787-2016/2017** от 21 февраля 2017 года.

Номер в реестре аттестованных методик Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2018.29177

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Разработчик:
ООО НТФ «Хромос»
Адрес: 115088, г. Москва, ул. Угрешская, д. 2
Телефон/факс: (499) 126-42-52
моб. 8 (906) 086-21-49
e-mail: gost.e-ecolog.ru

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации (массовой доли) ионов аммония в пробах почв, грунтов, донных отложений, ила, осадков сточных вод, шламов, твердых и жидких отходов производства и потребления фотометрическим методом.

Диапазон измерений массовой концентрации ионов аммония от 10 мг/дм^3 до 250000 мг/дм^3; массовой доли - от 10 млн$^{-1}$ (мг/кг) до 250000 млн$^{-1}$ (мг/кг) или от 0,0010 % до 25 %.

Данная методика применяется при массовой концентрации алифатических аминов, хлораминов, альдегидов не более 1 мг/дм^3 (мг/кг), железа не более 5 мг/дм^3 (мг/кг), органических соединений (в сумме по химическому потреблению кислорода) не более 500 мг/дм^3 (мг/кг).

Устранение мешающего влияний солей жесткости и активного хлора предусмотрено алгоритмом методики.

Устранение мешающего влияния гуминовых веществ и окраски фильтрата исследуемых проб предусмотрено введением поправки на цветность.

Допускается пересчет массовой концентрации (массовой доли) ионов аммония на сухое вещество с учетом влажности исследуемых проб.

2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с методикой погрешность (и её составляющие) результатов измерений не превышают значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 - Метрологические характеристики

Объект	Диапазон измерений массовой концентрации (массовой доли) ионов аммония			Показатель точности (границы относительной погрешности) ±δ, % при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, P=0,95, n=2
	мг/дм^3	млн$^{-1}$ (мг/кг)	%				
Почвы, грунты, твердые отходы	-	От 10 до 5000 включ.	От 0,0010 до 0,50 включ.	15	3	5	8
	-	Св. 5000 до 250000 включ.	Св. 0,50 до 25 включ.	10	2,5	4	7
Жидкие отходы	От 10 до 5000 включ.	-	-	15	3,5	5	10
	Св. 5000 до 250000 включ.	-	-	10	2,5	4	7
Донные отложения, ил, осадки, шламы	От 10 до 5000 включ.	От 10 до 5000 включ.	От 0,0010 до 0,50 включ.	17	4	6	11
	Св. 5000 до 250000включ.	Св. 5000 до 250000включ.	Св. 0,50 до 25 включ.	12	3	5	8

3 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОМУ ОБОРУДОВАНИЮ, ПОСУДЕ, РЕАКТИВАМ И МАТЕРИАЛАМ

3.1 Средства измерений

3.1.1 Фотоколориметр (например КФК-2, КФК-2МП) с набором кювет, обеспечивающий измерение оптической плотности при длине волны 400 нм по ТУ 3-3.1766-82.

3.1.2 Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 210 г по ГОСТ OIML R 76-1-2011.

3.1.3 Колбы мерные 1-100-2, 1-500-2, 1-1000-2 по ГОСТ 1770–74.

3.1.4 Пипетки с одной отметкой 1-2-1, 1-2-5, 1-2-10 по ГОСТ 29169–91.

3.1.5 Пипетки градуированные 1-2-2-2 по ГОСТ 29227–91.

3.1.6 Цилиндры мерные 1-50-2, 1-100-2 по ГОСТ 1770-74.

3.1.7 ГСО 7259-96 состава раствора ионов аммония с массовой концентрацией ионов аммония 0,95 - 1,05 мг/см^3, относительная погрешность аттестованного значения не более ±1 % при Р=0,95.

3.2 Вспомогательные устройства и оборудование

3.2.1 Сушильный шкаф с терморегулятором и термометром (например, ШСС или СНОЛ), по ТУ 64-1-909-80, позволяющий поддерживать температуру нагрева (105±2) °С.

3.2.2 Стаканчики для взвешивания СВ-14/8, СВ-24/10 (бюксы) по ГОСТ 25336-82.

3.2.3 Воронки стеклянные В-75-110, В-100-150 по ГОСТ 25336–82.

3.2.4 Колбы конические Кн-1-500-40 ТХС по ГОСТ 25336-82.

3.2.5 Стаканы В-1-100 ТС, В-1-500 ТС, В-1-1000 ТС по ГОСТ 25336-82.

3.2.6 Чашки фарфоровые выпарительные 1, 2, 3 по ГОСТ 9147-80.

3.2.7 Эксикатор 1-250 по ГОСТ 25336–82.

3.2.8 Встряхиватель лабораторный произвольной конструкции.

3.2.9 Насос водоструйный вакуумный по ГОСТ 25336-82.

3.2.10 Плитка электрическая закрытого типа по ГОСТ 14919-83.

3.2.11 Емкости стеклянные (пластиковые) или пакеты пластиковые для отбора и хранения проб, вместимостью не менее 1000 см^3.

3.2.12 Часы или таймер.

3.3 Реактивы и материалы

3.3.1 Аммоний хлористый, квалификации "х.ч." или "ч.д.а" по ГОСТ 3773-72.

3.3.2 Алюминия гидроокись квалификации "ч.д.а" по ГОСТ 11841-76.

3.3.3 Гидроокись натрия, квалификации "х.ч" по ГОСТ 4328-77.

3.3.4 Кальций хлористый кальцинированный (в гранулах) по ГОСТ 450-77.

3.3.5 Калий-натрий виннокислый 4-водный (сегнетова соль), квалификации "ч.д.а" по ГОСТ 5845-79.

3.3.6 Кислота серная, квалификации "х.ч" по ГОСТ 4204-77.

3.3.7 Натрий углекислый 10-водный, квалификации "х.ч" или "ч.д.а" по ГОСТ 84-76.

3.3.8 Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный, квалификации "ч.д.а" по ГОСТ 27068–86.

3.3.9 Реактив Несслера, квалификации "ч.д.а" по ТУ 6-09-2089-77.

3.3.10 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

3.2.11 Бумага индикаторная "универсальная" по ТУ 6-09-1181-89.

3.3.12 Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

3.3.13 Марля медицинская по ГОСТ 9412-93.

3.3.14 Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026-76.

Примечание - Допускается применение других средств измерений утвержденного типа, вспомогательного оборудования, посуды, реактивов и материалов (в т.ч. импортных), метрологические и технические характеристики которых не хуже указанных выше и обеспечивают нормируемую точность измерений.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на способности ионов аммония образовывать со щелочным раствором йодида ртути (I) (реактивом Несслера) окрашенные в желтый цвет соединения йодида меркураммония и измерении оптической плотности полученного комплекса при длине волны $\lambda = (400 \pm 5)$ нм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 При выполнении анализов соблюдают требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 При работе с электроустановками соблюдают правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Помещения лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.4 При выполнении измерений соблюдают требования безопасности по инструкциями, прилагаемыми к приборам. Организацию обучения работающих безопасности труда проводят по ГОСТ 12.0.004-15

5.5 Помещения лаборатории должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-08.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалистов, имеющих высшее или среднее специальное химическое образование и (или) опыт работы в химической лаборатории, прошедших соответствующий инструктаж, освоивших метод в процессе тренировки.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха от 15 ^{0}С до 25 ^{0}С;
- атмосферное давление от 84 до 106 кПа;

- относительная влажность воздуха, не более 80 %;
- напряжение переменного тока, В (220^{+22}_{-33});
- частота переменного тока, Гц (50 ± 1).

7.2 В помещении, где выполняют градуировку и измерения массовой концентрации ионов аммония, не должны проводится другие работы, связанные с применением аммиака, щелочных растворов солей аммония и азотной кислоты.

Посуду, используемую при приготовлении растворов и выполнении измерений, тщательно ополаскивают безаммиачной водой. Не допускается в одной комнате одновременно проводить определение массовой концентрации азота аммонийного и массовой концентрации фенолов.

7.3 Посуду, используемую для определения ионов аммония, не используют для других работ.

8 ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБ

8.1 Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Метод отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа», ГОСТ 27753.1-88 «Грунты тепличные. Методы отбора проб», ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность», а также в соответствии с методическими рекомендациями ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3:3.2-03 «Отбор проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, шламов промышленных сточных вод, отходов промышленного производства и потребления» и и другими нормативными документами утвержденными и применяемыми в установленном порядке.

8.2.Отбор проб технологических отходов

Технологические пробы жидких отходов отбирают с учетом конструкций технологического оборудования, аппаратов, емкостей временного накопления и хранения.

Пробы с технологических площадок накопления и временного хранения твердых, сыпучих отходов отбирают с учетом конструктивных особенностей (глубины, объема, доступности) послойно и не менее чем с пяти точек.

Общий объем отобранных жидких проб должен быть не менее 2 $дм^3$.

Общая масса отобранных твердых проб должна быть не менее 1 кг.

Примечание - Если технологическим регламентом предусмотрены иные требования к отбору проб из технологического оборудования, то пробы отбирают с учетом этих требований, а так же с учетом требований к материалу пробоотборников, емкостей для хранения проб, герметичности и т.д.

8.3 Транспортировка и хранение проб

При транспортировке пробы предохраняют от нагревания.

Определение ионов аммония в пробах жидких объектов проводят в день отбора пробы.

Допускается консервация проб жидких объектов добавлением 0,5 $см^3$ раствора серной кислоты (1:1) на 1 $дм^3$ пробы. Законсервированные пробы хранят не более 4 суток при температуре (2-8) °С.

Пробы твердых, шламообразных, пастообразных объектов хранят не более 2 суток при температуре (2-8) °С.

8.4 Подготовка представительной пробы твердых объектов (почв, грунтов, отходов, осадков, шламов и т.д.) для приготовления водной вытяжки

8.4.1 Пробы твердых объектов (почв, грунтов, отходов, осадков и шламов с иловых и шламовых площадок и т.д.), отобранные в соответствии с 8.1, 8.2, тщательно измельчают и перемешивают до однородного состояния следующим образом:

объединенную пробу (не менее 1 кг) тщательно перемешивают перекатыванием на гладкой, гибкой и плотной подстилке (клеёнка, полиэтиленовая пленка), разравнивают совком, а затем осматривают и разрыхляют. В случае обнаружения частиц крупных частиц их измельчают с помощью пестика, шпателя, режут ножницами и т.д. до достижения размера менее 10 мм.

Примечания

1 Процедуры оценки размеров частиц регламентируют внутренними документами лаборатории в зависимости от специфики анализируемых объектов (рассев на ситах, оптические анализаторы, палетки – шаблоны, измерительные лупы и т.п.).

2 При наличии в пробах крупных неизмельчаемых объектов, непригодных для приготовления водных вытяжек, их изымают из пробы, и, при необходимости, проводят процедуры получения смывов, которые регламентируют внутренними документами лаборатории в зависимости от специфики объектов.

3 При анализе твёрдых сухих проб почв, не поддающихся измельчению в соответствии с процедурами, приведёнными в пункте 8.4.1, процедуры измельчения проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 11454-15

8.4.2 Подготовленную по 8.4.1 пробу делят на две части. Одну из частей (не менее 0,5 кг) возвращают в ёмкость для хранения в качестве резервной пробы (срок и условия хранения в соответствии с 8.3), а оставшуюся часть (не менее 0,5 кг) пробы сокращают методом квадратирования. Для этого тщательно перемешанную пробу разравнивают на гладкой ровной поверхности (на клеёнке или полиэтиленовой пленке) и делят на равные квадраты (6-9 квадратов). Затем из центра квадратов отбирают примерно одинаковые количества пробы, обеспечивая захват всей толщины слоя, и объединяют их. Масса представительной пробы должна составлять не менее 120 г.

8.5 Подготовка проб жидких и пастообразных объектов (отходов, осадков, шламов и т.д.)

Пробы жидких и пастообразных объектов (отходов, осадков, шламов и т.д.), отобранные в соответствии с 8.1, 8.2, тщательно гомогенизируют и отбирают не менее 500 $см^3$ представительной пробы для анализа. Такой же объём пробы

отбирают и хранят в качестве резервной (срок и условия хранения в соответствии с 8.3).

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Приготовление растворов

9.1.1 Приготовление раствора серной кислоты (1:1)

Соответствующими мерными цилиндрами приливают к 1 объему дистиллированной воды 1 объем концентрированной серной кислоты.

Раствор хранят в стеклянной посуде.

Срок годности раствора - 6 месяцев.

9.1.2 Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 1,5 %

Навеску (1,50 ± 0,10) г гидроксида натрия (результат взвешивания регистрируют до второго десятичного знака) растворяют в 98,5 $см^3$ дистиллированной воды.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Срок годности раствора - 3 месяца.

9.1.3 Приготовление раствора карбоната натрия с массовой долей 1,5 %

Навеску (4,00 ± 0,10) г натрия углекислого 10-водного (результат взвешивания регистрируют до второго десятичного знака) растворяют в 96 $см^3$ дистиллированной воды.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Срок годности раствора - 3 месяца.

9.1.4 Приготовление безаммиачной воды

К 1 $дм^3$ дистиллированной воды добавляют 1 $см^3$ раствора гидроксида натрия с массовой долей 1,5 % и 1 $см^3$ раствора карбоната натрия с массовой долей 1,5 %. Кипятят в открытой колбе или стакане до уменьшения объема вдвое. Полученную воду проверяют на наличие аммиака реактивом Несслера и используют для приготовления реактивов и разбавления проб.

Безаммиачную воду хранят в полиэтиленовой посуде.

Срок годности – 7 дней.

9.1.5 Приготовление раствора тиосульфата натрия

Навеску (3,50 ± 0,10) г натрия серноватистокислого 5-водного (результат взвешивания регистрируют до второго десятичного знака) растворяют в 500 $см^3$ безаммиачной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, перемешивают и доводят объем раствора до метки безаммиачной водой.

Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Срок годности раствора - 3 месяца.

9.1.6 Приготовление раствора калия-натрия виннокислого (сегнетова соль)

Навеску (50,00 ± 0,10) г калия натрия виннокислого (результат взвешивания регистрируют до второго десятичного знака) растворяют в 50 $см^3$ безаммиачной воды при температуре не более 60 °С, охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят объем раствора до метки безаммиачной водой и отфильтровывают.

Проверяют раствор на полноту осаждения аммиака: к профильтрованному реактиву прибавляют 6 $см^3$ реактива Несслера. После осветления реактив готов к применению.

Раствор хранят в склянке из темного стекла в защищенном от света месте.

Срок годности раствора - 1 год.

9.2 Приготовление градуировочных растворов

9.2.1 Приготовление исходного градуировочного раствора с массовой концентрацией ионов аммония 1,00 мг/$см^3$

Основной градуировочный раствор ионов аммония с массовой концентрацией 1,00 мг/$см^3$ NH_4^+ готовят из ГСО в соответствии с инструкцией по его применению.

Раствор хранят в стеклянной посуде.

Срок годности раствора – 1 год.

При отсутствии ГСО допускается приготовление основного градуировочного раствора с использованием хлорида аммония. Для этого 0,5 - 1,0 г хлорида аммония помещают в бюкс и высушивают в сушильном шкафу при температуре 100 - 105 °С в течение 30 - 40 минут. Доводят до постоянной массы. Постоянную массу считают достигнутой, если разница между двумя последующими взвешиваниями не превышает 0,0005 г .

Охлаждают в эксикаторе 40 - 50 минут. Навеску (0,2965 ± 0,0002) г хлорида аммония (результат взвешивания регистрируют до четвертого десятичного знака) количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и растворяют в безаммиачной воде. Прибавляют 0,2 $см^3$ хлороформа. Объем раствора доводят до метки безаммиачной водой.

9.2.2 Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией ионов аммония 0,01 мг/$см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ пипеткой вместимостью 1 $см^3$ вносят 1,0 $см^3$ исходного градуировочного раствора с массовой концентрацией ионов аммония 1,00 мг/$см^3$, доводят объем раствора до метки безаммиачной водой.

Раствор используют свежеприготовленным.

9.3 Градуировка фотоколориметра

9.3.1 Готовят серию градуировочных растворов с содержанием ионов аммония от 0,01 мг до 0,14 мг в 100 $см^3$.

9.3.2 В мерные колбы вместимостью 100 $см^3$, наполовину заполненные безаммиачной водой, приливают (0,00; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0) $см^3$ градуировочного раствора с массовой концентрацией ионов аммония 0,01 мг/$см^3$.

Доводят объем растворов до (60 – 80) $см^3$ безаммиачной водой.

9.3.3 Пипеткой вместимостью 1 $см^3$ добавляют в каждую колбу 1 $см^3$ раствора сегнетовой соли, перемешивают. Затем добавляют 1 $см^3$ реактива Несслера. Перемешивают, объем раствора в колбе доводят до метки безаммиачной водой.

Содержание ионов аммония в полученных растворах соответственно равно 0,0 ("холостая" проба); 0,01; 0,02; 0,04; 0,05; 0,08; 0,10; 0,12; 0,14 мг в пробе.

9.3.4 Через 10 минут после прибавления реактива Несслера измеряют оптическую плотность растворов в кюветах с толщиной оптического слоя 3 см относительно холостой пробы при длине волны $\lambda = (400 \pm 5)$ нм.

9.3.5 Измерение оптической плотности каждого градуировочного раствора выполняют не менее 3 раз. При этом градуировочные растворы ионов аммония с массовой концентрацией 0,01 $мг/см^3$ готовят по 9.2.2 заново для каждой серии градуировочных растворов.

9.3.6 По полученным данным методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент по формуле

$$K = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left(X_i \overline{D_i}\right)}{\sum_{i=1}^{n} \overline{D_i}^2}, \qquad (1)$$

где $\overline{D_i}$ - среднее значение оптической плотности для каждого i-го градуировочного раствора, е.о.п;

X_i - содержание ионов аммония в i-том градуировочном растворе, мг.

Градуировочный коэффициент используют для обработки результатов измерений лишь в диапазоне оптической плотности, полученной при выполнении градуировки.

Примечание - В 9.3.6 описан порядок расчета градуировочного коэффициента при использовании фотоколориметров, предназначенных для измерений оптической плотности. При использовании фотоколориметров, предусматривающих вывод концентрации измеряемого компонента непосредственно на цифровое табло, их подготовку, настройку, проводят в соответствии с руководством по эксплуатации.

9.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочного коэффициента проводят по трем градуировочным растворам (соответствующим 0,01; 0,08 и 0,14 мг ионов аммония в 100 $см^3$). По полученным данным рассчитывают градуировочный коэффициент К. При отклонении полученного значения К от первоначального более, чем на 5 %, повторяют все операции по 9.3 и рассчитывают новый градуировочный коэффициент.

Периодичность контроля при постоянной работе приборов - не реже одного раза в месяц; при периодической работе - перед началом проведения работ, а также после поверки приборов, перемещения приборов, использования новой партии реактивов.

9.5 Устранение мешающих влияний

При наличии в пробах активного хлора, его мешающее влияние устраняют добавлением к фильтрату (водной вытяжке) раствора тиосульфата натрия с массовой долей 1,5 % до внесения основных реактивов в количестве 1 $см^3$ на 0,5 мг хлора. Суммарный объем раствора тиосульфата натрия $V_р$, вносимый для устранения мешающего влияния хлора учитывают в расчетных формулах (6), (7).

9.6 Определение влажности

Перед определением массовой концентрации аммония в фильтратах проб оценивают содержание влаги в пробах как отношение массы (объёма) фильтрата к массе (объёму) пробы. Для этого фильтруют 100 г ($см^3$) пробы через фильтровальную бумагу с использованием водоструйного насоса в течение 5 минут.

Если масса (объём) фильтрата 90 г ($см^3$) и более (ориентировочно более 90%) измерение массовой концентрации (массовой доли) ионов аммония выполняют в фильтратах проб. Если масса (объём) фильтрата менее 90 г ($см^3$) (ориентировочно менее 90 %) - готовят водные вытяжки проб (по 10.2.1, 10.2.2) и измерение содержания ионов аммония выполняют в водных вытяжках.

При заведомо очевидном содержании влаги в пробе менее 90 % (порошкообразное, сыпучее, пастообразное, и т.п. состояние) – массовую концентрацию ионов аммония измеряют в водных вытяжках без проведения вышеприведённой оценки влажности пробы.

Для пересчёта массы навески на сухую пробу определяют ее влажность как отношение массы воды, удаленной из анализируемой пробы высушиванием до постоянной массы, к массе влажной пробы.

9.6.1 Анализируемую пробу, подготовленную согласно 8.4, 8.5, тщательно перемешивают и делят на две части. Одну часть оставляют для выполнения измерений.

9.6.2 Из второй части пробы отбирают навеску:

- 20 - 100 г для жидких проб;
- 5 - 20 г для твердых проб.

Результат взвешивания регистрируют до второго десятичного знака.

9.6.3 Пробу помещают в заранее высушенный, взвешенный и пронумерованный бюкс или в выпарительную чашку. Пробу жидких осадков (отходов, шламов и т.п.) предварительно выпаривают на водяной бане досуха.

9.6.4 Бюкс или выпарительную чашку помещают в нагретый сушильный шкаф и высушивают при температуре (105 ± 2) °С в течение (4 ± 1) часов. Охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе в течение (30 ± 1) мин, взвешивают (результат взвешивания регистрируют в рабочем журнале до второго десятичного знака).

9.6.5 Снова помещают бюкс (или выпарительную чашку) в сушильный шкаф с температурой (105 ± 2) °С на (30 ± 1) мин, охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе в течение (30 ± 1) мин и взвешивают (результат взвешивания регистрируют в рабочем журнале до второго десятичного знака).

9.6.6 Высушивание проводят до получения разности масс осадка в бюксе (выпарительной чашке) при двух последующих взвешиваниях не более 0,02 г.

9.6.7 Вычисляют влажность анализируемой пробы W по формуле

$$W = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1}, \qquad (2)$$

где m_1 - масса влажной пробы, (разность масс бюкса (выпарительной чашки) с влажным осадком и пустого бюкса (выпарительной чашки)), г;

m_2 - масса пробы, высушенной при температуре (105 ± 2)°С, (разность масс бюкса (выпарительной чашки) с высушенной пробой и пустого бюкса (выпарительной чашки)), г.

Примечание - Допускается определение влажности проб проводить с использованием ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.58-08, ГОСТ 28268-89.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Измерение массовой концентрации ионов аммония в пробах с влажностью ориентировочно более 90 %

10.1.1 Пробы с влажностью более 90 % объемом не менее 250 см^3 ($V_ф$) отфильтровывают через фильтровальную бумагу. Для ускорения фильтрации допускается применение водоструйного насоса.

Фильтр промывают 50 см^3 ($V_{пр}$) безаммиачной воды (9.1.4), разбивая промывной объём на 5-6 порций.

Коэффициент разбавления при промывке (М) учитывают в формуле (5) при вычислении результата измерений.

При наличии стойкой мути фильтрата пробу отфильтровывают дополнительно, через ватно-марлевый фильтр.

Ватно-марлевый фильтр состоит из слоя ваты, плотно уложенного по диаметру воронки слоем в 1 см. С двух сторон вату закрывают двумя слоями марли. Ватно-марлевый фильтр укладывают поверх бумажного фильтра в соответствующую фильтровальную воронку.

10.1.2 При анализе жидких проб, законсервированных серной кислотой, pH пробы доводят до значения 6 – 7 раствором гидроксида натрия с массовой долей 1,5 %, контролируя pH с помощью универсальной индикаторной бумаги.

10.1.3 Для измерений содержания ионов аммония в мерную колбу вместимостью 100 см^3 переносят аликвоту от 1 до 80 см^3 фильтрата пробы и доводят объем до ≈ 85 см^3 безаммиачной водой.

10.1.4 Добавляют в колбу 1 см^3 раствора сегнетовой соли, перемешивают. Затем туда же добавляют 1 см^3 реактива Несслера, перемешивают и доводят объем до метки безаммиачной водой.

10.1.5 Если после добавления реактивов по 10.1.4 проба стала мутной или появилась опалесценция, то берут новую акликвоту пробы, и увеличивают объем добавляемой сегнетовой соли до 4 – 6 см^3 (одновременно увеличивая объем добавленного реактива и в «холостую пробу»). Перемешивают. Затем добавляют 1 см^3 раствора реактива Несслера, перемешивают и доводят объем до метки безаммиачной водой.

10.1.6 Через 10 минут после добавления реактива Несслера измеряют оптическую плотность раствора в кюветах с толщиной оптического слоя 3 см при $\lambda = (400 \pm 5)$ нм по отношению к "холостой" пробе (безаммиачная вода, обработанная в аналогичных с анализируемой пробой условиях).

10.1.7 При значении оптической плотности, превышающей верхнюю границу диапазона градуировки, фильтрат разбавляют и повторяют операции по (10.1.3 -10.1.6). Коэффициент разбавления (R) учитывают в расчетных формулах.

10.1.8 Выполняют по два параллельных определения.

10.1.9 При наличии стойкой мутности и (или) цветности исходного фильтрата пробы для определения откорректированного значения оптической плотности $D_{кор}$ вводят поправку. Для этого объем фильтрата пробы, соответствующий аликвоте, взятой для анализа (по 10.1.3), доводят до метки безаммиачной водой и измеряют оптическую плотность $D_{попр}$ относительно безаммиачной воды. Оптическую плотность «холостой пробы» $D_{хол}$ и раствора $D_{раб}$, полученного по 10.1.4 (или по 10.1.5), также измеряют относительно безаммиачной воды.

$$D_{кор} = D_{раб} - D_{попр} - D_{хол}, \qquad (3)$$

При вычислении результатов по 11.1 учитывают поправку. При этом в формулах (4), (6), (7) принимают $D = D_{кор}$.

10.2 Измерение массовой концентрации ионов аммония в пробах с влажностью ориентировочно менее 90 %

10.2.1 Из подготовленной по 9.6.1 части пробы отбирают навеску 20,00 г (результат взвешивания регистрируют до второго десятичного знака).

В коническую колбу вместимостью 500 $см^3$ готовят водную вытяжку, добавляя в пробу не менее 230 $см^3$ безаммиачной воды (при этом влажность полученной суспензии будет не менее 90 %, а масса – не менее 250 г).

Объем прибавляемой воды (V_{H_2O}), $см^3$, измеряют и записывают.

Образец перемешивают на механическом встряхивателе в течение 1 – 2 часов.

10.2.2 Полученную суспензию отфильтровывают через фильтровальную бумагу, при этом весь осадок из колбы переносят на фильтр. Для ускорения фильтрации допускается применение водоструйного насоса.

Осадок на фильтре промывают 50 $см^3$ ($V_{пр}$) безаммиачной воды, разбивая промывной объём на 5-6 порций.

Общий объем безаммиачной воды, взятый для приготовления водной вытяжки ($V_{общ}$), $см^3$, учитывают в формулах (7), (8).

$$V_{общ} = V_{H2O} + V_{пр}, \qquad (4)$$

10.2.3 Измерение массовой концентрации ионов аммония проводят в фильтрате по 10.1.2 – 10.1.9.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Массовую концентрацию ионов аммония (NH_4^+), мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X_{NH_4} = \frac{D \cdot K \cdot 1000}{V} \cdot M \cdot R, \qquad (5)$$

где D – оптическая плотность по шкале фотоколориметра (или с учетом поправки по 9.1.7), е.о.п. ;

K – градуировочный коэффициент, рассчитанный по 9.3, мг/е.о.п.;

V – аликвотная часть фильтрата пробы, взятая для анализа, см^3;

M – коэффициент разбавления при промывке по 10.1.1 ($M = (V_ф+V_{пр})/V_ф$);

R – коэффициент разбавления (если оно проводилось).

Массовую концентрацию азота аммонийного (N^{-3}), мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X_{(N^{-3})} = 0{,}78 \cdot X_{NH_4}, \qquad (6)$$

11.2 Массовую долю ионов аммония (NH_4^+), млн$^{-1}$ (мг/кг), рассчитывают по формуле

$$X_{NH_4} = \frac{K \cdot D \cdot 1000 \cdot (V_{общ} + V_р)}{m_1 \cdot (1 - W) \cdot V_1} \cdot R, \qquad (7)$$

где $m_1 \cdot (1 - W)$ - масса сухого вещества пробы, взятого для анализа (с учетом влажности анализируемой пробы W, , по 9.6), г;

V_1 - аликвотная часть фильтрата водной вытяжки, взятая для анализа, см^3;

$V_{общ}$ - общий объем безаммиачной воды, взятый для приготовления водной вытяжки по 10.2.1, см^3;

$V_р$ - суммарный объем раствора тиосульфата натрия, добавленный для устранения мешающего влияния хлора (если оно проводилось), см^3.

11.3 Массовую долю ионов аммония, X_{NH4}, (%), рассчитывают по формуле

$$X_{NH_4} = \frac{K \cdot D \cdot 100 \cdot (V_{общ} + V_р)}{m_1 \cdot (1 - W) \cdot V_1 \cdot 1000} \cdot R, \qquad (8)$$

Массовую долю в пересчете на азот аммонийный (N^{-3}) рассчитывают по формуле (6).

Примечание - При использовании фотоколориметров, предусматривающих вывод концентрации (С) измеряемого компонента непосредственно на цифровое табло, в формулах (5), (7), (8) в числителе вместо произведения (D ·K) подставляют значение концентрации (С).

11.4 Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение границы абсолютной погрешности. Значение границы абсолютной погрешности приводят с двумя значащими цифрами.

11.5 За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r, \qquad (9)$$

где X_1, X_2 - результаты параллельных определений массовой концентрации (массовой доли) ионов аммония, мг/дм^3 (млн$^{-1}$, %);

r - значение предела повторяемости (таблица 1), %.

11.6 Если условие (9) не выполняется, получают еще два результата в полном соответствии с данной методикой. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие

$$\frac{4 \cdot |X_{max} - X_{min}| \cdot 100}{(X_1 + X_2 + X_3 + X_4)} \le CR_{0,95}(n) \qquad (10)$$

где X_{max}, X_{min} - максимальное и минимальное значения массовой концентрации (массовой доли) ионов аммония из полученных четырех результатов параллельных определений, мг/дм^3 (млн$^{-1}$, %);

$CR_{0.95}(n)$ - значение критического диапазона для уровня вероятности P=0,95 и n результатов определений.

$$CR_{0,95}(n) = f(n) \cdot \sigma_r$$

Для n=4

$$CR_{0,95}(n) = 3,6 \cdot \sigma_r, \qquad (11)$$

где σ_r - относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости (таблица 1), %;

$f(n)$ - коэффициент критического диапазона.

Если условие (10) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями методики.

Примечание - При вычислении результата измерений без учёта влажности пробы в формулах (7), (8) принимают W=0.

В протоколе измерений (испытаний) отражают информацию о представлении результата в пересчёте на сухое вещество либо на влажную пробу.

11.7 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{X} \pm 0,01 \cdot \delta \cdot \overline{X}, \text{ при P=0,95,}$$

где $\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми, мг/дм^3 (млн$^{-1}$, %);

$\pm\delta$ - границы относительной погрешности измерений, % (таблица 1).

11.8 Если полученный результат измерений массовой концентрации (массовой доли) ионов аммония ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, производят следующую запись: «менее 10,0 мг/дм^3 (млн$^{-1}$, мг/кг) или 0,001 % (более 250000 мг/дм^3 (млн$^{-1}$, мг/кг) или 25 %)».

11.9 При наличии априорной информации о качественном составе объектов анализа допускается стехиометрический пересчёт массовой концентрации (массовой доли) ионов аммония на массовую концентрацию (массовую долю) конкретных соединений.

12 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

а) при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

б) при проверке совместимости результатов измерений, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации лабораторий, при проведении процедур подтверждении компетентности аккредитованных лабораторий, при арбитражных измерениях).

Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости каждая лаборатория использует пробы, оставленные на хранение (резервные пробы).

Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле

$$\frac{2\cdot\left|X_{cp1}-X_{cp2}\right|\cdot 100}{(X_{cp1}+X_{cp2})}\le CD_{0,95}, \qquad (12)$$

где X_{cp1}, X_{cp2} - средние значения массовой концентрации ионов аммония, полученные в первой и второй лабораториях, мг/дм^3 (млн$^{-1}$, %);

$CD_{0,95}$ - значение критической разности, %, которое рассчитывают по формуле

$$CD_{0,95}=\sqrt{R^2-r^2\cdot\left(1-\frac{1}{2n_1}-\frac{1}{2n_2}\right)}, \qquad (13)$$

где R - предел воспроизводимости, %, $R = 2{,}77\cdot\sigma_R$,
где σ_R – показатель воспроизводимости, % (таблица 1);

r - предел повторяемости, % (таблица 1);

n - количество параллельных определений.

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата измерений, проводимых двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их среднее арифметическое значение. Если критическая

разность превышена, то выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (5.3.3).

При разногласиях руководствуются ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (5.3.4).

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики проводят по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений», используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности по 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и показателя правильности по 6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Проверку стабильности выполняют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

ВНИИМС
На метрологической службе с 1900 года

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

119361, Москва, ул. Озерная, 46 Факс: 8 (495) 437 56 66 E-mail: gost.e-ecolog.ru

ФГУП «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 205-01/RA.RU.311787-2016/2017

Методика измерений массовой концентрации (массовой доли) ионов аммония в почвах, грунтах, донных отложениях, иле, осадках сточных вод, шламах, твердых и жидких отходах фотометрическим методом

объект, метод

Р7б/194-2016,

разработанная ООО НТФ «Хромос»

(115088, г. Москва, ул. Угрешская, д. 2)

и регламентированная в документе: Методика измерений массовой концентрации (массовой доли) ионов аммония в почвах, грунтах, донных отложениях, иле, осадках сточных вод, шламах, твердых и жидких отходах фотометрическим методом Р7б/194-2016,

утвержденном в 2017 г. и содержащем 17 стр.,

обозначение и наименование документа

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений», ГОСТ Р ИСО 5725–2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке методики измерений,

исследований методики измерений.

теоретическое или экспериментальное исследование Методики измерений, др. виды работ

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне настоящего свидетельства.

Первый заместитель директора по науке Ф.В. Булыгин

Начальник отдела 205 С.В. Вихрова

«21» февраля 2017 года

МС16/ 11483

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Объект	Диапазон измерений массовой концентрации (массовой доли) ионов аммония			Показатель точности (границы относительной погрешности) ±δ, % при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, P=0,95, n=2
	мг/дм^3	млн$^{-1}$ (мг/кг)	%				
Почвы, грунты, твердые отходы	-	От 10 до 5000 включ.	От 0,0010 до 0,50 включ.	15	3	5	8
	-	Св. 5000 до 250000 включ.	Св. 0,50 до 25 включ.	10	2,5	4	7
Жидкие отходы	От 10 до 5000 включ.	-	-	15	3,5	5	10
	Св. 5000 до 250000 включ.	-	-	10	2,5	4	7
Донные отложения, ил, осадки, шламы	От 10 до 5000 включ.	От 10 до 5000 включ.	От 0,0010 до 0,50 включ.	17	4	6	11
	Св. 5000 до 250000 включ.	Св. 5000 до 250000 включ.	Св. 0,50 до 25 включ.	12	3	5	8

Начальник отдела С.В. Вихрова

Начальник сектора, к.х.н. О Л. Рутенберг

gost.e-ecolog.ru