МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Министра
_____ В.Ф.Костин
_____ марта 1995 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ АММОНИЯ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА

ПНД Ф 14.1:2.1-95

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1995 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Минприроды РФ.

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1-2002 + ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.01.03.009/2004 в МВИ внесены изменения. ***(Протокол № 1 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ» МПР России от 03.03.2004.)***

Методика предназначена для измерения содержания массовой концентрации ионов аммония от 0,05-4,0 мг/дм^3 в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера.

Если массовая концентрация ионов аммония в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация ионов аммония соответствовала регламентированному диапазону.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием аминов, хлорамина, ацетона, альдегидов, спиртов, фенолов, компонентов жесткости воды, взвешенных веществ, железа, сульфидов, хлора, гуминовых веществ, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу.

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов аммония основан на взаимодействии NH_4^+-ионов с тетраиодомеркуратом калия в щелочной среде $K_2HgI_4 + KOH$ (реактив Несслера) с образованием коричневой, нерастворимой в воде соли основания Миллона $[Hg_2N]\cdot H_2O$, переходящей в коллоидную форму при малых содержаниях NH_4^+-ионов. Светопоглощение раствора измеряют при $\lambda = 425$ нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 1 или 5 см. Интенсивность окраски прямо пропорциональна концентрации NH_4^+-ионов в растворе пробы.

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспризводимости), σ_R, %
от 0,05 до 0,10 вкл.	39	13	16
св. 0,10 до 1,00 вкл.	35	10	15
св. 1,00 до 4,00 вкл.	21	7	8

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

– оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, измеряющий светопоглощение при λ= 425 нм.

Кюветы с длиной поглощающего слоя 10 и 50 мм.

Весы лабораторные 2 класса точности ГОСТ 24104.

pH - метр.

Колбы мерные, наливные 2-50-2

2-100-2

2-200-2

2-500-2

2-1000-2 ГОСТ 1770.

Колбы плоскодонные Кн-2-500-18 ТСХ ГОСТ 25336.

Пипетки 4(5)-2-1

4(5)-2-2

6(7)-2-5

6(7)-2-10

3-2-5

3-2-10

3-2-25

3-2-50 **ГОСТ 29227**[@]

Стаканчики для взвешивания СВ ГОСТ 25336.

Аппарат для обыкновенной перегонки или с водяным паром (аппарат Парнаса-Вагнера).

Сушильный шкаф электрический ОСТ 16.0.801.397.

Фильтры обеззоленные ТУ 6-09-1678.

Бумага индикаторная, универсальная ТУ-6-09-1181.

Воронки стеклянные для фильтрования ГОСТ 25336.

Бутыли из стекла или полиэтилена с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500-1000 $см^3$ для отбора и хранения проб и реактивов.

3.2. Реактивы

Стандартный образец с аттестованным содержанием ионов аммония или аммоний хлористый, ГОСТ 3773.

Реактив Несслера, ТУ 6-09-2089.

Калий фосфорнокислый однозамещенный, ГОСТ 4198.

Калий фосфорнокислый двузамещенный, ГОСТ 2493

Натрия гидроокись, ГОСТ 4328.

Калия гидроокись, ТУ 6-09-50-2322.

Натрий сернистокислый, ГОСТ 195.

Натрий мышьяковистокислый (метаарсенит), ТУ 6-09-2791.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат), СТ СЭВ 223.

Цинк сернокислый 7-водный, ГОСТ 4174.

Калий-натрий виннокислый 4-х водный (сегнетова соль), ГОСТ 5845.

Ртуть хлорная, $HgCl_2$.

Этилендиамин-N,N,N''N'-тетрауксусной кислоты динатриевая соль (Трилон Б) ГОСТ 10652.

Ртуть йодная, HgI ТУ 6-09-02-374.

Калий марганцевокислый, ГОСТ 20490.

Калий йодистый, ГОСТ 4232.

Натрий тетраборнокислый, ГОСТ 4199.

Алюмокалиевые квасцы, ГОСТ 4329.

Кислота борная, ГОСТ 9656.

Ртуть (II) окись, ГОСТ 5230.

Кислота серная, ГОСТ 4204.

Калий двухромовокислый, ГОСТ 4220.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Все реактивы должны быть квалификации х.ч. или ч.д.а.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами ГОСТ 12.1.007.

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического и спектрофотометрического анализов, изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

температура окружающего воздуха (20±5)°С;

атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (630-800 мм.рт.ст);

относительная влажность (80±5) %;

напряжение сети (220±10) В;

частота переменного тока (50 ±1) Гц.

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями **ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб"**[@]

7.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, хромовой смесью, водопроводной водой, а затем 3-4 раза дистиллированной водой.

7.2. Отбор и хранение проб воды

Пробы воды (объем не менее 500 $см^3$) отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутыли, предварительно ополоснув отбираемой водой.

Если определение ионов аммония производят в день отбора пробы, то консервирование не производится. Если проба не будет проанализирована в день отбора, то ее консервируют добавлением 1 $см^3$ концентрированной серной кислоты на 1 $дм^3$. Консервированная проба может храниться не более 2 суток при температуре (3-4)°С. Проба воды не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света. Для доставки в лабораторию сосуды с пробами упаковываются в тару, обеспечивающую сохранение и предохраняющую от резких перепадов температуры. При отборе проб составляют сопроводительный документ по форме, в котором указывают:

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

номер пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

7.3. Подготовка прибора к работе

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора Прибор должен быть поверен.

7.4. Освобождение от мешающих влияний

Непосредственному применению метода без предварительной отгонки аммиака мешает такое большое количество веществ, что рекомендовать этот метод без отгонки можно для анализа лишь очень немногих вод.

7.4.1. Определению мешают амины, хлорамины, ацетон, альдегиды, спирты и некоторые другие органические соединения, реагирующие с реактивом Несслера. В их присутствии проводят определение аммиака с отгонкой.

7.4.2. Определению мешают также компоненты, обуславливающие жесткость воды, железо, сульфиды, хлор, а также мутность.

Мешающее влияние жесткости воды устраняют прибавлением раствора Сегнетовой соли или комплексона (III). Мутные растворы центрифугируют или фильтруют с помощью стеклянной ваты, стеклянного или бумажного фильтра "белая лента", предварительно промытого безаммиачной водой до отсутствия аммиака в фильтре.

Большое количество железа, сульфидов и мутность удаляют с помощью раствора сульфата цинка (см. п. 7.5.8). К 100 см^3 пробы прибавляют 1 см^3 раствора и смесь тщательно перемешивают. Затем pH смеси доводят до 10,5 добавлением 25%- ного раствора едкого калия или натрия. Проверяют значение pH на pH-метре. После взбалтывания и образования хлопьев осадок отделяют центрифугированием или фильтрованием через стеклянный фильтр (допускается использование бумажного фильтра "белая лента"), предварительно освобожденного от аммиака. Увеличение объема жидкости необходимо учитывать при расчете.

7.4.3. Мешающее влияние хлора устраняют добавлением раствора тиосульфата или арсенита натрия. Для удаления 0,5 мг хлора достаточно прибавить 1 см^3 одного из указанных растворов (см. п.п.7.5.11, 7.5.13).

7.4.4. В присутствии нелетучих органических соединений, например, гуминовых веществ, определение ионов аммония проводят после дистилляции.

7.4.5. Кальций в концентрациях, превышающих 250 мг/дм^3, оказывает влияние на установление pH. В этом случае раствор подщелачивают буферным фосфатным раствором и смесь обрабатывают кислотой или щелочью до pH-7,4 (см. п. 8.2. "Выполнение измерений").

7.4.6. Летучие органические соединения, которые мешают определению аммиака в дистилляте, устраняют кипячением слабо подкисленной пробы (см. п. 8.3. "Выполнение измерений").

7.4.7. Мутная или цветная вода (при цветности выше 20°) подвергается коагуляции гидроокисью алюминия: к 300 см^3 исследуемой воды прибавляют 2-5 см^3 суспензии или 0,5 г сухой окиси алюминия, встряхивают. После 2-часового отстаивания отбирают для анализа прозрачный бесцветный слой.

Если проба воды не осветляется с помощью гидроксида алюминия, ее анализируют после предварительной отгонки (см. п. 8.3. "Выполнение измерений. Определение с перегонкой").

7.5. Приготовление растворов для анализа

7.5.1. Приготовление бидистиллята, не содержащего аммиака

Дважды перегнанную воду пропускают через колонку с катионитом КУ-2 или СБС или: вторично перегоняют дистиллированную воду предварительно подкислив серной кислотой и добавив марганцовокислый калий до четкой малиновой окраски или: упаривают дистиллированную воду до 1/4 объема, после добавления двууглекислого натрия (0,1 - 0,5 г на 1 дм^3). Полученную воду проверяют на наличие аммиака реактивом Несслера и используют для приготовления реактивов и разбавления проб.

7.5.2. Приготовление основного раствора хлористого аммония

2,9650 г аммония хлористого, подготовленного по ГОСТ 4212, помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 1000 см^3, а затем доводят до метки.

1 см^3 раствора содержит 1 мг NH_4^+. Приготовленный раствор хранят в банке из темного стекла в течение года.

7.5.3. Приготовление рабочего раствора хлористого аммония

Раствор готовят в день проведения анализа, разбавлением основного стандартного раствора безаммиачной водой.

1 см^3 раствора содержит 0,005 мг NH_4^+.

При наличии ГСО: раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

1 см^3 раствора должен содержать 0,005 мг NH_4^+.

7.5.4. Приготовление боратного буферного раствора, pH = 9,5

К 500 см^3 раствора 0,025 М тетрабората натрия приливают 88 см^3 0,1 М раствора гидроокиси натрия и разбавляют до 1 дм^3 безаммиачной водой. Хранят в течение 3 мес

7.5.5. Приготовление тетрабората натрия, 0,025 М водный раствор

9,5 г тетрабората натрия ($Na_2B_40 \cdot 10\ H_2O$) помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в колбу на 1000 см^3, а затем доводят до метки. Хранят в течение 3 мес.

7.5.6. Приготовление фосфатного буферного раствор pH = 7,4

14,3 г безводного однозамещенного фосфорнокислого калия и 68,8 г безводного двузамещенного фосфорнокислого калия помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, не содержащей аммиака и аммонийных солей, переносят в мерную колбу на 1 дм^3, и доводят до метки этой же водой.

7.5.7. Приготовление реактива Несслера

Используют выпускаемый реактив по ТУ 6-09-2089.

В случае отсутствия готовят в лабораторных условиях из окиси ртути (II) одним из указанных методов.

Исходный материал: ртуть хлорная, ртуть йодная.

$HgCl_2$ (ртуть хлорная): готовят растворением окиси ртути в разбавленной соляной кислоте: $HgO + 2\ HCl = HgCl_2 + H_2O$

HgI_2 (ртуть йодная): получают при взаимодействии хлорной ртути с йодистым калием: $HgCl_2 + 2\ KI = HgI_2 + 2KCl$ (Карякин Ю.В., Ангелов И.И. "Чистые химические вещества". М., Химия, 1974, с.309-310, 314).

Реактив Несслера готовят:

50 г иодида калия помещают в стакан, растворяют в 50 см^3 безаммиачной воды. Отдельно 30 г хлорида ртути (II) помещают в стакан, растворяют в 150 см^3 нагретой до кипения безаммиачной воды. Горячий раствор хлорида ртути приливают к раствору иодида калия до появления не исчезающего при перемешивании красного осадка. Затем фильтруют через стеклянный фильтр или слой прокаленного асбеста и к фильтрату прибавляют раствор 150 г едкого кали в 300 см^3 безаммиачной воды.

Разбавив полученный раствор до 1 дм^3, вводят в него еще 5 см^3 насыщенного раствора хлорида ртути (II) и оставляют в темном месте до полного осветления. Хранят в темном месте, в склянке, закрытой корковой пробкой. При употреблении отбирают пипеткой прозрачную жидкость не взмучивая осадка со дна склянки.

Или: 100 г безводного иодида ртути (II) и 70 г безводного иодида калия помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, полученную смесь медленно, при непрерывном перемешивании переносят в охлажденный раствор, полученный при растворении 160 г едкого натра в 500 см^3 безаммиачной воды. Полученную смесь разбавляют безаммиачной водой до 1 дм^3.

7.5.8. Приготовление водного раствора сульфата цинка

100 г сульфата цинка помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу на 1 дм^3 и доводят до метки безаммиачной водой.

7.5.9. Приготовление Трилона Б (этилендиамин-N,N,N'N'-тетрауксусной кислоты динатриевая соль).

10 г гидроксида натрия помещают в стакан, растворяют в 60 см^3 безаммиачной воды. К полученному раствору добавляют 50 г трилона Б, переносят в мерную колбу на 100 см^3 и доводят до метки безаммиачной водой.

7.5.10. Приготовление раствора калия натрия виннокислого (сегнетова соль)

50 г $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_20$ помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу на 100 см^3, доводят до метки бидистиллированной водой, прибавляют 0,2-0,5 см^3 реактива Несслера. Раствор можно применять после осветления.

7.5.11. Приготовление водного раствора арсенита натрия

1 г мышьяковистого натрия помещают в стакан, переносят в мерную колбу на 1 дм^3 и доводят до метки безаммиачной водой.

7.5.12. Приготовление водного раствора сульфата натрия

0,9 г сернистокислого натрия помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу на 1 дм^3 и доводят до метки безаммиачной водой.

7.5.13. Приготовление водного раствора тиосульфата натрия

3,5 г серноватистокислого натрия помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу на 1 $дм^3$ и доводят до метки безаммиачной водой.

7.5.14. Приготовление поглощающего раствора

40 г борной кислоты помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу на 1 $дм^3$ и доводят до метки безаммиачной водой.

7.5.15. Приготовление гидроокиси алюминия, суспензии для коагуляции

125 г алюмокалиевых квасцов $AlK(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 1 $дм^3$, доводят до метки дистиллированной водой, нагревают до 60°С и постепенно прибавляют 55 $см^3$ концентрированного раствора аммиака при постоянном перемешивании. Дают смеси постоять около 1 часа, промывают осадок гидроксида алюминия многократной декантацией дистиллированной водой до удаления хлоридов, нитритов, нитратов и аммиака.

7.5.16. Приготовление 1 М водного раствора серной кислоты

27,3 $см^3$ серной кислоты пл. 1,84 $г/см^3$ вносят небольшими порциями при перемешивании в 150-200 $см^3$ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят до метки дистиллированной водой

7.5.17. Приготовление 40%-ного раствора гидроокиси натрия

40 г гидроокиси натрия помещают в стакан, растворяют в 60 $см^3$ безаммиачной воды

7.5.18. Приготовление 15%-ного раствора гидроокиси натрия

15 г гидроокиси натрия помещают в стакан, растворяют в 85 $см^3$ безаммиачной воды

7.5.19. Приготовление 1 М раствора гидроокиси натрия

40 г гидроокиси натрия помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу на 1 $дм^3$ и доводят до метки безаммиачной водой. Хранят под защитой от контакта с воздухом.

8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Качественное определение

К 10 см^3 пробы прибавляют несколько кристалликов сегнетовой соли и 0,5 см^3 реактива Несслера. Желтое окрашивание раствора, помутнение или выпадение желто-коричневого осадка указывает на присутствие ионов аммония. При повышенном содержании органических веществ, особенно гуминовых кислот, вызывающих усиление коричневой окраски после подщелачивания, проводят параллельный опыт, добавив к пробе сегнетову соль, а вместо реактива Несслера – 0,5 см^3 15% - ного раствора гидроксида натрия.

8.2. Определение без отгона

К 50 см^3 первоначальной или осветленной пробы, или к меньшему ее объему, доведенному до 50 см^3 безаммиачной водой, прибавляют 1-2 капли раствора сегнетовой соли или комплексона III и смесь тщательно перемешивают. При анализе очень жестких вод количество добавляемого раствора сегнетовой соли или комплексона III увеличивается до 0,5-1,0 см^3. Затем добавляют 1 см^3 реактива Несслера и снова перемешивают. Через 10 минут измеряют оптическую плотность. Окраска смеси устойчива в течение 30 мин. Из величины оптической плотности вычитают оптическую плотность холостого опыта. Если необходимо, вычитают и оптическую плотность пробы, к которой вместо реактива Несслера добавляют 1 см^3 15%-ного раствора едкого натра и по графику находят содержание ионов аммония.

8.3. Определение с перегонкой

При анализе окрашенных проб, а также в присутствии мешающих органических соединений производят предварительную отгонку аммиака из исследуемой воды.

Отгонку аммиака из проб природных и сточных вод, содержащих легко гидролизуемые органические соединения, проводят при pH÷7,4 добавляя к пробе фосфатный буферный раствор; в присутствии цианидов и большинства азотсодержащих органических соединений следует использовать боратный буферный раствор (pH÷9,5). При анализе сточных вод, содержащих большие количества фенолов (воды коксохимических, газогенераторных предприятий) к пробе воды добавляют 40%-ный раствор гидроксида натрия. Если наряду с фенолами присутствуют вещества, гидролизующиеся в щелочной среде, то отгонку надо провести дважды: сначала при pH÷7,4 собирая отгон в разбавленный раствор серной кислоты, затем подщелочить этот отгон до сильнощелочной реакции.

Для поглощения аммиака применяют растворы борной или серной кислот или безаммиачную воду.

Перегонку исследуемых проб проводят в комнате, воздух которой не содержит аммиака.

В колбу для отгона помещают 400 $см^3$ анализируемой пробы воды (или меньший объем, доведенный до 400 $см^3$ безаммиачной водой). Если проба воды содержит большое количество взвешенных веществ или нефтепродуктов, ее предварительно фильтруют через фильтр "белая лента". При необходимости пробу воды дехлорируют одним из реагентов, рекомендованных в п. 7.4.3. Если надо, нейтрализуют пробу (до pH=7) 1 М раствором серной кислоты или гидроксида натрия. Затем приливают 25 $см^3$ буферного раствора (pH=7,4 или 9,5 в зависимости от предполагаемых загрязнений) или 20 $см^3$ 40%-ного раствора гидроокиси натрия при анализе фенольных вод. В приемник наливают 50 $см^3$ поглощающего раствора и устанавливают объем жидкости так, чтобы конец холодильника был погружен в нее, добавляя при необходимости безаммиачную воду. Отгоняют примерно 300 $см^3$ жидкости, отгон количественно переносят в мерную колбу на 500 $см^3$, измеряют pH полученного отгона (по pH-метру) и при необходимости доводят pH раствора до 6,0, затем разбавляют до метки безаммиачной водой.

В 50 $см^3$ аликвотной части определяют содержание ионов аммония, как указано в п. 8.2. При измерении оптической плотности используют кюветы толщиной слоя 1-5 см в зависимости от содержания ионов аммония в растворе.

8.4. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ вносят 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; ... 40,0 $см^3$ рабочего стандартного раствора аммония (п. 7.5.3), доводят до метки безаммиачной водой. Полученную шкалу растворов с содержанием 0,0; 0,0025; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; ... 0,2 мг NH_4^+ обрабатывают описанным выше (п.8.2) способом.

График строят методом наименьших квадратов в координатах оптическая плотность - содержание ионов аммония (мг); вводят поправку на холостой опыт.

Для растворов с содержанием 0,0-0,03 мг ионов аммония строят график, используя кюветы толщиной слоя 5 см; для растворов, содержащих 0,03-0,20 мг NH_4^+ -график с использованием кюветы с толщиной слоя 1 см.

8.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал или при смене партий реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в п.8.4).

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

$$|X - C| \leq 1{,}96\sigma_{R_л},$$

где X – результат контрольного измерений массовой концентрации ионов аммония в образце для градуировки;

С – аттестованное значение массовой концентрации ионов аммония в образце для градуировки;

$\sigma_{R_л}$ – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_л} = 0{,}84\sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Содержание ионов аммония NH_4^+ в мг/дм^3 вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 1000 \cdot n}{V},$$

где C - содержание ионов аммония, найденное по калибровочному графику, мг;

V - объем пробы, взятой для анализа, см^3;

n=1 при прямом определении ионов аммония;

n=10 при определении с предварительной отгонкой аммиака (т.к. для анализа используется 1/10 отгона).

За результат анализа $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le r \cdot (X_1 + X_2)/200, \qquad (1)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 2.

Таблица 2

Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
от 0,05 до 0,10 вкл.	36
св. 0,10 до 1,00 вкл.	28
св. 1,0 до 4,0 вкл.	20

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,05 до 0,10 вкл.	45
св. 0,10 до 1,00 вкл.	42
св. 1,0 до 4,0 вкл.	22

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

10. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. Результат анализа $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{ср} \pm \Delta$, P=0,95

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{ср}$. Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X_{ср} \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$,

где $X_{ср}$ – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Примечание. При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;

– способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

10.2. В том случае, если массовая концентрация ионов аммония в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация ионов аммония соответствовала регламентированному диапазону.

Результат анализа $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{ср} \pm \Delta'$, $P = 0,95$, где $\pm \Delta'$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину погрешности взятия аликвоты.

11. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

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

11.1. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|$$

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов аммония в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 9.

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов аммония в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 9.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,X'_{ср}} + \Delta^2_{л,X_{ср}}},$$

где $\Delta_{л,X'_{ср}}$, $\Delta_{л,X_{ср}}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации ионов аммония в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84\ \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

11.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = | C_{ср} - C |$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов аммония в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 9;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84\ \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$К_к \leq К \qquad (3)$$

При невыполнении условия (3) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (3) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

ПРИЛОЖЕНИЕ
(рекомендуемое)

Форма записи результатов анализа.

Проба	Наименование компонента	Результат определения	Расхождение между параллельными определениями		Результат анализа
			Фактическое	Допускаемое	
1	2	3	4	5	6

1.
2.
среднее.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, лаб. 224

Факс: (3432) 502-117
Телефон: (3432) 502-295
E-mail: panova@uniim.ru

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia

Fax: (3432) 502-117
Phone: (3432) 502-295
E-mail: panova@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.009 / 2004

CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации ионов аммония в природных и сточны водах фотометрическим методом с реактивом Несслера,*
разработанная *ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработ ке методики выполнения измерений.*

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

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическо отклонение воспроизводимости), σ_R, %
от 0.05 до 0.10 вкл.	39	13	16
св. 0.10 до 1.00 вкл	35	10	15
св. 1.00 до 4.00 вкл.	21	7	8

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятност P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемог расхождения между двумя результат ми измерений, полученными в разны лабораториях), R, %
от 0.05 до 0.10 вкл.	36	45
св. 0.10 до 1.00 вкл	28	42
св. 1.00 до 4.00 вкл.	20	22

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализаци отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадра тического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторно прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику вы полнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руко водстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства 02.02.2004 г.

gost.e-ecolog.ru

...чной работе И.Е.Добровинский