Генеральный директор ООО
«МедЭкоТест»

профессор, д.х.н. Моросанова Е.И.

_____ 2018 г

Методика
измерений массовой доли ионов аммония (аммонийного азота) в почвах спектрофотометрическим методом с использованием тест-системы МЭТ-Азот аммонийный-РС

Москва - 2015

gost.e-ecolog.ru

Разработчик: ООО "МедЭкоТест"
Адрес: 119991, г. Москва, Ленинские Горы, владение 1, Научный Парк МГУ, стр. 75Г
Телефон: 8(495) 646-10-56

Методика измерений аттестована Федеральным Государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»), Свидетельство об аттестации **№ 01.00225/205-26-15** порядковый номер регистрации в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений **ФР.1.31.2015.20956**

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли ионов аммония (аммонийного азота) в почвах, гумусе и торфе в диапазонах измерений, приведенных в таблице 1, спектрофотометрическим методом с использованием тест-системы МЭТ-Азот аммонийный-РС. Определение может быть проведено во внелабораторных условиях.

2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и ее составляющих) результатов измерений не превышает значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазоны измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости и правильности

Диапазон измерений массовой доли ионов аммония в почве, млн$^{-1}$ (мг/кг)	Диапазон измерений массовой доли аммонийного азота в почве, млн$^{-1}$ (мг/кг)	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, %, при P=0,95,	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), y_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), y_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при P=0,95), $\pm\delta_c$, %
От 2 до 60 вкл. (От 20 до 600 включ.)*	От 1,6 до 47 включ. (От 16 до 470 включ.)*	46	12	19	28
Примечание – *Диапазон измерений массовой доли компонента в гумусе и торфе.					

Таблица 2 - Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P= 0,95

Диапазон измерений массовой доли ионов аммония в почве, млн$^{-1}$ (мг/кг)	Диапазон измерений массовой доли аммонийного азота в почве, млн$^{-1}$ (мг/кг)	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %, n=2	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %, m=2

Диапазон измерений массовой доли ионов аммония в почве, млн$^{-1}$ (мг/кг)	Диапазон измерений массовой доли аммонийного азота в почве, млн$^{-1}$ (мг/кг)	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %, n=2	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %, m=2
От 2 до 60 вкл. (От 20 до 600 включ.)*	От 1,6 до 47 включ. (От 16 до 470 включ.)*	33	53
Примечание – *Диапазон измерений массовой доли компонента в гумусе и торфе			

3 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ И РЕАКТИВАМ

3.1 Средства измерений.

3.1.1 Фотоколориметр «ЭКОТЕСТ-2020-4» (2020-1, или 2020 РС, номер в Государственном реестре СИ 31761-06). Диапазон измерения пропускания, Т, %: 1 - 100. Диапазон измерения оптической плотности, D, ед.: 0 - 2. Длина оптического пути 10 мм. Абсолютная погрешность при измерении коэффициента пропускания ±2 %.

3.1.2 Пипетки 2-2-2-1, 2-2-2-5, 2-2-2-10 ГОСТ 29227-91.

3.1.3 Колбы мерные 2-50-2, 2-25-2 ГОСТ 1770-74.

3.1.4 ГСО состава раствора ионов аммония № 7786-2000 (ассоциация «Экоаналитика») с массовой концентрацией 1 мг/см^3 и погрешностью при Р=0,95 не превышающей ±1 %.

3.1.5 Дозаторы с приведенной погрешностью дозирования не более ±2 % или цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74.

3.1.6 Весы электронные аналитические по ГОСТ OIML R 76-1–2011 с наибольшим пределом взвешивания 220 г.

Примечание - Допускается использование иных средств измерения с техническими и метрологическими характеристиками, не хуже указанных.

3.2 Реактивы и материалы.

3.2.1 Тест-система МЭТ-Азот аммонийный-РС (изготовитель ООО «МедЭкоТест», 119992, г. Москва, Ленинские горы, вл. 1, Научный Парк МГУ, стр. 75Г), включающая экстрагирующий раствор, фильтры синяя лента (ТУ 6-09-1678), герметичный флакон для экстракции ионов аммония, сухой реагент 1, капельницу с раствором реагента 2, воронку для фильтрования, колориметрическую пробирку и инструкцию по применению.

3.2.2.Вода для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501-2005.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на экстракции ионов аммония из почвы, гумуса или торфа и их последующей хромогенной реакции с реагентами тест-системы МЭТ-Азот аммонийный-РС с образованием окрашенного вещества, поглощающего излучение в видимой области электромагнитного спектра. Оптическая плотность полученных растворов при длине волны 660 нм пропорциональна массовой концентрации ионов аммония (аммонийного азота) в экстракте. Количественное определение проводят с помощью градуировочной характеристики, установленной по растворам, приготовленным из ГСО состава раствора ионов аммония.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

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

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений и при выполнении измерений необходимо соблюдать следующие условия:

температура окружающего воздуха, °С	5 - 40
атмосферное давление, мм рт. ст.	630 - 800
относительная влажность воздуха при 25°С, %	не более 90

7 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: приготовление градуировочных растворов, содержащих ионы аммония; построение градуировочной характеристики.

7.1 Приготовление градуировочных растворов

7.1.1 *Приготовление исходного раствора (А) с массовой концентрацией ионов аммония 10 мг/дм^3*

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 приливают около 30 см^3 экстрагирующего раствора и переносят количественно 0,5 см^3 ГСО состава раствора ионов аммония с аттестованным значением массовой концентрации ионов аммония (1,0 мг/см^3), доводят до метки экстрагирующим раствором, перемешивают. Полученный раствор устойчив в течение 1 месяца.

7.1.2 *Приготовление градуировочных растворов*

Градуировочные растворы готовят из исходного раствора (А) с массовой концентрацией 10 мг/дм^3, разбавляя его экстрагирующим раствором в мерных колбах вместимостью 25 см^3 в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3 - Растворы для установления градуировочной характеристики

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора А (С=10,0 мг/дм^3), см^3	0,0	0,25	1,25	2,5	3,75	7,5
Массовая концентрация ионов аммония, ($C'_И$, мг/дм^3)	0,0	0,1	0,5	1,0	1,5	3,0

Массовая концентрация аммонийного азота, (C_A, мг/дм^3)	0,0	0,078	0,39	0,78	1,17	2,33

7.2 Установление градуировочной характеристики

По 10,0 см^3 каждого градуировочного раствора помещают в колориметрические пробирки, добавляют сухой порошкообразный реагент 1, перемешивают до полного его растворения и добавляют 12 капель раствора реагента 2. Выдерживают в течение 20 мин и измеряют оптическую плотность растворов в порядке возрастания массовой концентрации при длине волны 660 нм (в кювете с длиной оптического пути 1 см). Градуировочный график строят методом наименьших квадратов в координатах: оптическая плотность - массовая концентрация ионов аммония ($C_И$, мг/дм^3) или азота аммония (C_A, мг/дм^3). Градуировочную характеристику выражают уравнением вида (1) или (2)

$$Y = a + b \cdot C_И \qquad (1)$$

$$Y = a + b \cdot C_A \qquad (2)$$

7.3 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже 1 раза в квартал и при смене партии реагентов. Средствами контроля являются не менее 3-х, вновь приготовленных образцов для градуировки (таблица 3), в начале, середине и конце диапазона измерений. Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении условия (3) для каждого градуировочного раствора

$$\frac{|X_И - C_И|}{C'} \cdot 100 \le 0{,}7 \cdot \delta \qquad (3)$$

где: $X_И$ - результат контрольного измерения массовой концентрации ионов аммония в градуировочном растворе, мг/дм^3;

$C_И$ - аттестованное значение массовой концентрации ионов аммония ($C_И$, мг/дм^3) или в градуировочном растворе, мг/дм^3;

± д – границы относительной погрешности измерений, % (таблица 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 прибор градуируют заново.

8 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Отбор проб

Отбор проб почвы проводят в соответствии с требованиями к отбору проб почв при общих и локальных загрязнениях, изложенными в ГОСТ 17.4.3.01-83, ГОСТ 17.4.4.02-84, ГОСТ 28168-89.

8.2 Подготовка проб к анализу

Образцы почв, поступающие на анализ, доводят до воздушно-сухого состояния, отделяют корни и посторонние включения, измельчают до размеров 1 - 2 мм и хранят в пакетах. Перед проведением анализа почву из пакета высыпают на ровную поверхность, хорошо перемешивают, распределяют слоем толщиной не более 1 см, отбирают пробу не менее чем из 5 мест.

8.3 Анализ проб

Навеску почвы массой 1,0 г (гумуса или торфа массой 0,100 г) помещают в герметичный флакон для экстракции из комплекта тест-системы, приливают 20 $см^3$ экстрагирующего раствора из комплекта тест-системы, закрывают флакон и энергично встряхивают в течение 20 мин. Затем экстракт фильтруют через фильтр "синяя лента" в колориметрическую пробирку, отбирая 10,0 $см^3$ фильтрата*, добавляют сухой порошкообразный реагент 1, перемешивают до его полного растворения, добавляют 12 капель раствора реагента 2 и через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора при λ=660 нм.

Примечание - *Если фильтрат мутный или окрашенный, то перед добавлением реагентов также измеряют его оптическую плотность при λ=660 нм.

9 ОБРАБОТКА И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 По измеренным значениям оптической плотности раствора и градуировочной характеристике определяют массовую концентрацию ионов аммония ($C_И$, $мг/дм^3$) или азота аммония ($C_а$, $мг/дм^3$). В случае если фильтрат окрашен или мутный, то для расчетов используют разницу значений оптической плотности после и до добавления реагентов

9.2 Массовую долю ионов аммония в почве, торфе, гумусе ($X_{Ип}$, $млн^{-1}$) вычисляют по формуле

$$X_{Ип} = K \cdot C_И \qquad (4)$$

где К – коэффициент пересчета,

$$K = \frac{V}{m} \qquad (5)$$

V - объем экстрагирующего раствора, $V = 20$ $см^3$,

m величина навески, г

К = 20 $дм^3/кг$ – для почвы; К= 200 $дм^3/кг$ – для гумуса и торфа.

9.3 Массовую долю азота аммония в почве, торфе, гумусе ($X_{Ап}$, $млн^{-1}$), вычисляют по формуле

$$X_{Ап} = 0{,}78 \cdot X_{Ип} \qquad (6)$$

где 0,78 – коэффициент пересчета ионов аммония на аммонийный азот.

9.4 За результат измерения принимают результат единичного определения.

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

$$X_{Ип} \pm 0{,}01 \cdot д \cdot X_{Ип}, \text{ при } P = 0{,}95, \qquad (7)$$

$$X_{Ап} \pm 0{,}01 \cdot д \cdot X_{Ап}, \text{ при } P = 0{,}95, \qquad (8)$$

где ± д – границы относительной погрешности измерений, % (таблица 1).

9.6 В случае если содержание определяемого компонента в объекте анализа ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующие записи в журнале: «массовая доля ионов аммония менее 2 $млн^{-1}$, (более 60 $млн^{-1}$)» - для почвы; «массовая доля ионов аммония менее 20 $млн^{-1}$, (более 600 $млн^{-1}$)» -для торфа и гумуса; «массовая доля азота аммония менее 1,6 $млн^{-1}$, (более 47 $млн^{-1}$)» - для почвы; «массовая доля азота аммония менее 16 $млн^{-1}$ (более 470 $млн^{-1}$)» -для торфа и гумуса.

10 Оценка приемлемости результатов измерений

10.1 При возникновении сомнений в корректности полученного результата измерений (X_1, млн$^{-1}$) должен быть получен второй результат в условиях повторяемости (X_2, млн$^{-1}$). Оба результата измерений считают приемлемыми, если выполняется условие

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

где $X_1 = X_{1Un}, X_{1An}$; $X_2 = X_{2Un}, X_{2An}$

r – значение предела повторяемости, % (таблица 2).

За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений.

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

$$\left|X_{\max} - X_{\min}\right| \le CR_{0,95} \qquad (10)$$

где X_{max}, X_{min} – максимальное и минимальное, значение из полученных четырех результатов параллельных определений, млн$^{-1}$ (мг/кг);

$CR_{0,95}$ – значение критического диапазона для уровня доверительной вероятности P = 0,95 и n результатов определений, рассчитанное по формуле

$$CR_{0,95} = f(n)\cdot y_r\, 0{,}01\cdot X_{cp} \qquad (11)$$

где $f(n)$ – коэффициент критического диапазона, для n = 4, $f(n)$ = 3,6;

y_r – показатель повторяемости, % (таблица 1).

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

10.2 При получении результатов измерений в двух лабораториях результаты измерений считают приемлемыми при выполнении условия

$$\frac{2\cdot|X_{1L} - X_{2L}|\cdot 100}{(X_{1L} + X_{2L})} \le R \qquad (12)$$

где: X_{1L}, X_{2L} - результаты измерения массовой доли ионов аммония или аммонийного азота в первой и второй лабораториях, соответственно, млн$^{-1}$;

R – значение предела воспроизводимости, % (таблица 2).

За результат измерений принимают среднее арифметическое значение этих результатов измерений.

Если условие (10) не выполняется, каждая лаборатория выполняет процедуры по 10.1 настоящей методики, проверку приемлемости результатов измерений проводят по 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

11 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики проводят, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности рутинного анализа с изменяющимися факторами «время» и «оператор» по 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6 и показателя правильности по

6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6. Проверку стабильности выполняют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ОТДЕЛЬНО ВЗЯТОЙ КОНТРОЛЬНОЙ ПРОЦЕДУРЫ

Контрольную процедуру для оценки погрешности результатов измерений выполняют методом добавок.

Для контроля используют рабочие пробы. Пробу делят на две части. Одну порцию почвы анализируют в точном соответствии с методикой и определяют массовую долю ионов аммония в почве ($X_{Ип}$, млн$^{-1}$), вычисляя результат по формуле 4.

Ко второй порции пробы делают добавку ионов аммония, используя для этой цели ГСО состава раствора ионов аммония. Добавка (C, млн$^{-1}$) должна составлять не менее 120 и не более 150 % найденного содержания ионов аммония. Далее почву анализируют в точном соответствии с методикой и определяют массовую долю ионов аммония в почве с добавкой ($X_{Ип}'$, млн$^{-1}$).

Результат контрольной процедуры ($Кк$, млн$^{-1}$) рассчитывают по формуле

$$Кк = /X_{Ип}' - X_{Ип} - C /, \qquad (А.1)$$

Норматив оперативного контроля ($Кд$, млн$^{-1}$) рассчитывают (при проведении внешнего контроля) по формуле (А.2) при Р = 0,95

$$Кд = \sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta x)^2} \qquad (А.2)$$

где: Δx и $\Delta x'$ абсолютные значения характеристики погрешности результатов измерений, соответствующие содержанию ионов аммония в пробе почвы и пробе почвы с добавкой соответственно.

$\Delta x = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{Ип}$);

$\Delta x' = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{Ип}'$

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$Кк \leq Кд, \qquad (А.3)$$

погрешность результата измерений признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (А.3) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (А.3) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля и устраняют их.

При смене партий реактивов проведение оперативного контроля процедуры выполнения измерений обязательно.

Периодичность оперативного контроля процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ
РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВНИИМС ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

119361 Москва, Озёрная ул., д. 46 E-mail:gost.e-ecolog.ru Тел. (495) 437 9419
Факс: (495) 437 5666

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 01.00225/205-26-15

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ИОНОВ АММОНИЯ (АММОНИЙНОГО АЗОТА) В ПОЧВАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕСТ-СИСТЕМЫ МЭТ-АЗОТ АММОНИЙНЫЙ-РС

Методика измерений массовой доли ионов аммония (аммонийного азота) в почвах спектрофотометрическим методом с использованием тест-системы МЭТ-Азот аммонийный-РС (количество страниц – 9, 2015 г.), разработанная Обществом с ограниченной ответственностью «МедЭкоТест» (ООО «МедЭкоТест») (119991, г. Москва, Ленинские горы, влад.1, Научный Парк МГУ, стр.75Г), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–2009, ГОСТ Р ИСО 5725-2002.

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных исследований методики измерений.

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

При реализации методики в лаборатории обеспечивают контроль стабильности результатов анализа на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности и показателя правильности.

Дата выдачи 15 мая 2015 года

Заместитель директора В.Н. Яншин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Таблица 1 - Диапазоны измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости и правильности

Диапазон измерений массовой доли ионов аммония в почве, млн$^{-1}$ (мг/кг)	Диапазон измерений массовой доли аммонийного азота в почве, млн$^{-1}$ (мг/кг)	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, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при P=0,95), ±δ_c, %
От 2 до 60 вкл. (От 20 до 600 включ.)*	От 1,6 до 47 включ. (От 16 до 470 включ.)*	46	12	19	28
Примечание – *Диапазон измерений массовой доли компонента в гумусе и торфе.					

Таблица 2 - Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P= 0,95

Диапазон измерений массовой доли ионов аммония в почве, млн$^{-1}$ (мг/кг)	Диапазон измерений массовой доли аммонийного азота в почве, млн$^{-1}$ (мг/кг)	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %, n=2	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %, m=2
От 2 до 60 вкл. (От 20 до 600 включ.)*	От 1,6 до 47 включ. (От 16 до 470 включ.)*	33	53
Примечание – *Диапазон измерений массовой доли компонента в гумусе и торфе			

Начальник отдела, к.х.н. Ш.Р. Фаткудинова

Ст. научный сотрудник, к.х.н. И.А. Питерских

gost.e-ecolog.ru