ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФБУ «Федеральный
центр анализа и оценки техногенного



А.Б. Сучков
2013 г.

# КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

# МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АММИАКА И АММОНИЙ-ИОНОВ В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА

**ПНД Ф 14.1:2:4.276-2013**

**Методика допущена для целей государственного экологического контроля**

МОСКВА 2013 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики действует до выхода нового издания.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО» А.Б. Сучков

**Разработчик:**

Аналитический центр ЗАО «РОСА»
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35
Телефон: (495) 502-44-22
Телефон/факс: (495) 439-52-13
Электронный адрес: gost.e-ecolog.ru
Адрес сайта: gost.e-ecolog.ru

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

# 1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику количественного химического анализа различных типов вод с целью определения суммарного содержания аммиака и аммоний-ионов (далее – аммония) фотометрическим методом с реактивом Несслера. Методика распространяется на следующие объекты анализа: воды питьевые, в том числе расфасованные в емкости; воды природные пресные подземных источников водоснабжения; воды сточные производственные, хозяйственно-бытовые, ливневые и очищенные. Методика может быть использована для анализа талых, технических вод и проб снежного покрова.

Методику не рекомендуется использовать для анализа проб воды поверхностных водоемов, т.к. природные гуминовые вещества мешают определению аммония. Процедура осаждения гуминовых веществ в щелочной среде не позволяет устранить мешающее влияние полностью, что приводит к завышению результатов определения аммония в диапазоне массовых концентраций от 0,1 до 1 мг/дм$^3$. Для анализа природных вод поверхностных водоёмов рекомендуется использовать другой метод анализа.

Диапазон измерений массовых концентраций аммония составляет от 0,1 до 100 мг/дм$^3$.

Примечание – Если массовая концентрация аммония в пробе превышает верхнюю границу указанного диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация аммония в разбавленной пробе соответствовала диапазону.

При массовой концентрации аммония в анализируемой пробе свыше 3,0 мг/дм$^3$ анализ выполняют с разбавлением пробы.

Мешающее влияние мутности и цветности проб устраняют путем проведения процедуры осаждения раствором сульфата меди в щелочной среде.

Мешающее влияние фенолов, сероводорода и сульфидов и некоторых органических веществ, например, аминов, ацетона, альдегидов и спиртов, устраняется путем отгонки аммиака из щелочного раствора.

Мешающее влияние солей кальция и магния устраняют добавлением раствора калия-натрия виннокислого.

При взаимодействии активного остаточного хлора с аммоний-ионами образуются хлорамины, которые мешают определению аммония. Мешающее влияние активного хлора устраняют добавлением эквивалентного количества раствора серноватистокислого натрия.

При невозможности устранения мешающих влияний с помощью процедур пробоподготовки, предусмотренных настоящим нормативным документом, рекомендуется выполнять анализ с использованием другого метода анализа.

Блок-схема проведения анализа приведена в приложении 1.

## 2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4165-78 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4232-74 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 5845-79 Реактивы. Калий-натрий виннокислый 4-водный. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9656-75 Реактивы. Кислота борная. Технические условия

ГОСТ 14262-78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 18190-72 Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора

ГОСТ 24363-80 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешностей измерений показателей состава и свойств

ГОСТ 28311-89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб

ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

Примечание – Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

## 3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 1. Приписанные погрешности измерений не превышают нормы погрешностей, установленные ГОСТ 27384.

**Таблица 1 – Диапазон измерения, значение показателей повторяемости, воспроизводимости и точности**

| Диапазон измерений, мг/дм$^3$ | Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), $\sigma_r$, % | Показатель воспроизводимости (стандартное отклонение воспроизводимости) $\sigma_R$, % | Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), ± δ, % |
|---|---|---|---|
| от 0,1 до 1 включ. | 14 | 20 | 40 |
| св. 1 до 10 включ. | 6 | 12 | 24 |
| св. 10 до 100 включ. | 5 | 10 | 20 |
| Примечание – Показатель точности измерений соответствует расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2 | | | |

## 4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерения основан на образовании оранжево-бурого малорастворимого продукта взаимодействия аммоний-ионов с реактивом Несслера, содержащего йодид ртути (II) и йодид калия в щелочном растворе, по уравнению реакции:

$$2\ HgI_4^{2-} + NH_4^+ + 2\ OH^- \rightarrow NH_2Hg_2IO\downarrow + 7\ I^- + 2\ H_2O$$

Оптическую плотность образовавшегося коллоидного раствора измеряют при длине волны 425 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 или 50 мм. Массовую концентрацию аммония рассчитывают с использованием

градуировочной характеристики, описывающей зависимость оптической плотности от содержания аммония в градуировочном растворе.

## 5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, лабораторную посуду, реактивы и материалы:

### 5.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, лабораторная посуда

5.1.1 Весы лабораторные аналитические по ГОСТ Р 53228 специального или высокого класса точности.

5.1.2 Государственный стандартный образец (ГСО) состава водного раствора аммоний-ионов с массовой концентрацией 1 мг/см$^3$, относительной погрешностью аттестованного значения не более 2% при доверительной вероятности Р=0,95.

5.1.3 Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или воды для лабораторного анализа 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501.

5.1.4 Дозаторы медицинские лабораторные настольные (устанавливаемые на сосуд) и ручные, одноканальные с фиксированным или варьируемым объёмом дозирования по ГОСТ 28311.

5.1.5 Колбы мерные вместимостью 50; 100 и 1000 см$^3$ по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

5.1.6 Пипетки градуированные вместимостью 1; 2; 5; 10 см$^3$ по ГОСТ 29227, 2 класс точности.

5.1.7 Пипетки с одной меткой вместимостью 1; 2; 5; 10 см$^3$, по ГОСТ 29169, 2 класс точности.

5.1.8 Плитка электрическая с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919.

5.1.9 Стаканы вместимостью 50; 100; 200; 500 см$^3$ по ГОСТ 25336.

5.1.10 Установка для перегонки с паром или для перегонки под вакуумом (роторный испаритель), или блок автоматической дистилляции аммиака.

5.1.11 Флаконы из темного стекла вместимостью 1000 см$^3$ (для хранения растворов реактивов).

5.1.12 Флаконы пластиковые вместимостью 1000 см$^3$ (для хранения щелочных растворов).

5.1.13 Холодильник бытовой любой модели, обеспечивающий хранение проб и растворов при температуре (2 – 10) °С.

5.1.14 Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр, позволяющий проводить измерения при длине волны 425 нм и снабженный кюветами с толщиной поглощающего слоя 10 и 50 мм.

5.1.15 Цилиндры мерные вместимостью 50; 100 $см^3$ со шлифом и стеклянной или пластиковой пробкой по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

Допускается использование других средств измерения, вспомогательного оборудования, лабораторной посуды с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками.

**5.2 Реактивы и материалы**

5.2.1 Бумага индикаторная любого производителя, позволяющая измерять pH в диапазоне от 1 до 14 ед. pH с шагом 1 ед. pH, например, по ТУ 2642-008-11764404 или по ТУ 6-09-1181.

5.2.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или вода лабораторная для анализа по ГОСТ Р 52501, 2-ой степени чистоты.

5.2.3 Калий-натрий виннокислый 4-водный, ч., по ГОСТ 5845.

5.2.4 Кислота борная, х.ч., по ГОСТ 9656.

5.2.5 Кислота серная, ос.ч. по ГОСТ 14262.

5.2.6 Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди), ч.д.а. по ГОСТ 4165.

5.2.7 Натрий гидроксид (натрия гидроокись), ч.д.а., по ГОСТ 4328.

5.2.8 Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), стандарт-титр, 0,1 моль/$дм^3$ эквивалента (0,1 н) по ТУ 6-09-2540.

5.2.9 Реактив Несслера по ТУ 6-09-2089 или набор для приготовления реактива Несслера, состоящий из следующих реактивов: Калий гидроокись, х.ч., по ГОСТ 24363; Калий йодистый, х.ч., по ГОСТ 4232; Ртути окись красная, ч.д.а, по ТУ 6-09-3927. Процедура приготовления реактива Несслера из набора приведена в приложении 2.

5.2.10 Салфетки бумажные, например, «Kimwipes».

5.2.11 Смола ионообменная (катионит) любой марки.

5.2.12 Фильтры обеззоленные «синяя лента» по ТУ 2642-001-13927158.

Допускается использование реактивов более высокой квалификации, а также материалов с аналогичными или лучшими характеристиками.

## 6 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

6.2 При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019.

6.3 Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

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

## 7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений допускаются лица, имеющие среднее специальное или высшее образование химического профиля, владеющие техникой проведения перегонки жидкостей (дистилляцией), в том числе и перегонкой под вакуумом, техникой фотометрического анализа и изучившие правила эксплуатации используемого оборудования.

## 8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

| | |
|---|---|
| температура воздуха | (20 – 28) °С |
| относительная влажность воздуха | не более 80 % при 25 °С |
| напряжение в сети | (220 ± 22) В. |

## 9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

9.1 Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592 и ГОСТ Р 51593. Пробы снега в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 переводят в талую воду при температуре окружающей среды.

9.2 Отбор проб воды осуществляют в стеклянные или полиэтиленовые флаконы. Объём отбираемой пробы не менее 200 $см^3$.

9.3 Анализ проводят в день отбора пробы. Допускается консервация пробы концентрированной серной кислотой из расчета 1 $см^3$ кислоты на 1 $дм^3$ пробы. Консервированная проба хранится не более трех суток при температуре (2 – 10) °С.

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

- цель анализа;
- место, дата, время отбора;
- шифр пробы;
- должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

## 10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

### 10.1 Подготовка оборудования

Подготовку спектрофотометра или фотоэлектроколориметра, при необходимости подготовку установки для перегонки (5.1.10) к работе проводят в соответствии с инструкциями по эксплуатации.

## 10.2 Приготовление растворов

*10.2.1 Контроль качества дистиллированной воды*

При выполнении анализа для приготовления растворов и разбавления проб используют дистиллированную воду, не содержащую аммоний (далее – дистиллированная вода).

Для проверки качества дистиллированной воды к 5 $см^3$ воды прибавляют 0,1 $см^3$ реактива Несслера. Если в дистиллированной воде содержится аммоний, то вода приобретает жёлтое окрашивание. Данную воду нельзя использовать для приготовления растворов реактивов и градуировочных растворов.

Примечание – Для получения дистиллированной воды требуемого качества её дополнительно очищают одним из двух способов:

1 Ионообменный способ

Дистиллированную воду пропускают через колонку, заполненную сильнокислой катионообменной смолой (в $H^+$ – форме), собирают элюат в стеклянную колбу и закрывают стеклянной пробкой на шлифе. Добавляют приблизительно 10 г этой же смолы на каждый литр собранного элюата, предназначенного для хранения.

2 Дистилляция

Добавляют 0,1 $см^3$ концентрированной серной кислоты в 1000 $см^3$ дистиллированной воды и перегоняют повторно в полностью стеклянном приборе. Удаляют первые 50 $см^3$ дистиллята, а затем собирают дистиллят в стеклянную колбу и закрывают стеклянной пробкой на шлифе. Добавляют приблизительно 10 г сильнокислой катионообменной смолы (в $H^+$ – форме) на каждый литр собранного дистиллята.

*10.2.2 Раствор калия-натрия виннокислого массовой концентрации 500 $г/дм^3$*

(500 ± 1) г калия-натрия виннокислого растворяют в стакане в небольшом количестве дистиллированной воды и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$. Объём раствора доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Далее к раствору прибавляют (2 – 5) $см^3$ реактива Несслера. Раствор можно использовать после осветления. Раствор хранят во флаконе из темного стекла. Срок хранения – 3 месяца при температуре окружающей среды.

*10.2.3 Раствор сульфата меди массовой доли 10 %*

(50 ± 1) г сульфата меди растворяют в стакане в 450 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения раствора – 6 месяцев при температуре окружающей среды.

*10.2.4 Раствор тиосульфата натрия 0,1 $моль/дм^3$ эквивалента (0,1 н)*

Раствор готовят из стандарт-титра в соответствии с процедурой приготовления, изложенной в инструкции.

Раствор хранят во флаконе из темного стекла. Срок хранения раствора – 3 месяца при температуре окружающей среды.

*10.2.5 Раствор тиосульфата натрия 0,01 моль/дм$^3$ эквивалента (0,01 н)*

В мерную колбу вместимостью 1000 см$^3$ пипеткой переносят 100 см$^3$ 0,1 моль/дм$^3$ эквивалента раствора тиосульфата натрия и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки. Раствор хранят во флаконе из темного стекла. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре окружающей среды.

*10.2.6 Раствор гидроксида натрия массовой доли 15 %*

(75 ± 1) г гидроксида натрия растворяют в стакане в 425 см$^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в пластиковом флаконе. Срок хранения раствора – 6 месяцев при температуре окружающей среды.

*10.2.7 Раствор гидроксида натрия массовой доли 32 %*
*(используют для перегонки пробы воды по приложению 3)*

(320 ± 1) г гидроксида натрия помещают в термостойкий стакан вместимостью 1000 см$^3$ и постепенно порциями при непрерывном перемешивании прибавляют 680 см$^3$ дистиллированной воды. Растворение проводят в термостойком стакане в вытяжном шкафу. Раствор хранят в пластиковом флаконе. Срок хранения раствора – 6 месяцев при температуре окружающей среды.

*10.2.8 Раствор борной кислоты массовой доли 2 %*
*(используют для перегонки пробы воды по приложению 3)*

(10,0 ± 0,1) г борной кислоты растворяют в 490 см$^3$ дистиллированной воды. В случае, если кислота плохо растворяется, раствор рекомендуется немного подогреть до температуры (30 – 40) °С при перемешивании. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре окружающей среды.

*10.2.9 Основной раствор массовой концентрации аммония 100 мг/дм$^3$*

В мерную колбу вместимостью 50 см$^3$ пипеткой переносят 5 см$^3$ раствора ГСО ионов аммония с массовой концентрацией 1 мг/см$^3$ и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре (2 – 10) °С.

*10.2.10 Рабочий раствор массовой концентрации аммония 10 мг/дм$^3$ (рабочий раствор I)*

В мерную колбу вместимостью 50 см$^3$ пипеткой переносят 5 см$^3$ основного раствора ионов аммония с массовой концентрацией 100 мг/дм$^3$ и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора – 7 дней при температуре (2 – 10) °С.

*10.2.11 Рабочий раствор массовой концентрации аммония 1 мг/дм$^3$ (рабочий раствор II)*

В мерную колбу вместимостью 50 см$^3$ пипеткой переносят 5 см$^3$ рабочего раствора ионов аммония с массовой концентрацией 10 мг/дм$^3$

(рабочий раствор I) и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки. Раствор используют свежеприготовленным.

### 10.3 Установление градуировочной характеристики

МЕТОД А — Для установления градуировочной характеристики в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ вносят 5,0; 10,0 $см^3$ рабочего раствора II и 2,0; 3,0; 4,0 $см^3$ рабочего раствора I.

МЕТОД Б — Для установления градуировочной характеристики в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ вносят 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 $см^3$ рабочего раствора I.

Объём раствора в каждой колбе доводят до метки дистиллированной водой. Получают градуировочные растворы с массовой концентрацией аммония:

для метода А — 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 $мг/дм^3$,

для метода Б — 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 $мг/дм^3$

Далее к градуировочным растворам (для методов А и Б) прибавляют по 1 $см^3$ раствора калия-натрия виннокислого и реактива Несслера, растворы перемешивают и оставляют на 10 минут. Оптическую плотность растворов измеряют относительно холостой пробы при длине волны 425 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя:

для метода А — 50 мм

для метода Б — 10 мм

В качестве холостой пробы используют безаммиачную дистиллированную воду с добавлением всех реактивов.

По результатам измерений строят градуировочный график зависимости значения оптической плотности (ед. абс.) от массовой концентрации аммония ($мг/дм^3$).

Градуировочную характеристику устанавливают заново при смене партии основных реактивов (калия-натрия виннокислого и реактива Несслера), после ремонта спектрофотометра (фотоэлектроколориметра), но не реже одного раза в квартал.

### 10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по одному градуировочному раствору перед выполнением серии анализов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если отклонение полученного значения массовой концентрации аммония от заданного значения в градуировочном растворе не превышает допустимое значение (норматив контроля), которое устанавливают в лаборатории при внедрении методики. Значение норматива контроля стабильности градуировочной характеристики не должно превышать 10 % во всем диапазоне концентраций.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить

повторное измерение для этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием не менее двух других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении отклонения результата градуировочную характеристику устанавливают заново.

## 11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

### 11.1 Подготовка пробы

Пробы визуально бесцветные и прозрачные анализируют без предварительной подготовки.

Мутные и окрашенные пробы анализируют после проведения следующей процедуры: наливают в цилиндр 50 – 70 $см^3$ пробы анализируемой воды и добавляют 1 $см^3$ раствора сульфата меди и 1 $см^3$ 15 % раствора гидроксида натрия. Цилиндр закрывают пробкой, содержимое перемешивают переворачиванием и оставляют до полного осветления пробы, но не более чем на 14 – 16 часов. В случае, если образующийся в процессе осветления осадок всплывает вверх, рекомендуется ещё раз перемешать содержимое цилиндра переворачиванием или круговым вращением цилиндра.

Осветленную пробу фильтруют через фильтр «синяя лента», при необходимости промытый дистиллированной водой до отсутствия аммония.

Примечание 1 – Если на анализ требуется отобрать 10 $см^3$ или меньший объем осветленной пробы допускается проводить отбор пипеткой или ручным дозатором непосредственно из цилиндра, минуя процедуру фильтрования.

Примечание 2 – В случае, если после осветления проба остается мутной и/или окрашенной, то её анализируют после отгонки аммиака из щелочного раствора (описание условий отгонки в приложении 3) или используют для определения другой метод анализа, например, фотометрический с индофенольным реактивом.

Примечание 3 – Если на анализ поступает проба, содержащая активный остаточный хлор, то устанавливают его массовую концентрацию по ГОСТ 18190. При содержании в воде активного остаточного хлора в количестве более 0,5 $мг/дм^3$ к пробе добавляют эквивалентное количество 0,01 н раствора серноватистокислого натрия.

### 11.2 Выполнение измерений

К 50 $см^3$ исходной или подготовленной пробы по 11.1, или к меньшему ее объему, доведенному до 50 $см^3$ дистиллированной водой, прибавляют 1 $см^3$ раствора калия-натрия виннокислого. Смесь тщательно перемешивают. Затем добавляют 1 $см^3$ реактива Несслера. Снова перемешивают и оставляют на 10 минут. Оптическую плотность растворов измеряют относительно холостой пробы при длине волны 425 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 или 50 мм.

В качестве холостой пробы используют безаммиачную дистиллированную воду с добавлением всех реактивов.

Примечание – Если после добавления реактива Несслера:

– раствор приобретает коричневую окраску, то для анализа берут меньший объём пробы;

– раствор имеет желтую окраску, но сильно опалесцирует, то устранить мешающее влияние опалесценции можно разбавлением пробы или отгонкой аммиака из щелочного раствора. При невозможности устранения цветности и/или опалесценции пробы рекомендуется проводить анализ другим методом, например, фотометрическим с индофенольным реактивом.

## 12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию аммиака и аммоний-ионов в пробе X (мг/дм$^3$) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{X_{ГГ} \cdot V_к}{V_{пр}}$$

где $X_{ГГ}$ – массовая концентрация аммония, найденная по градуировочному графику, мг/дм$^3$;

$V_к$ – объем мерной колбы, см$^3$ (обычно 50 см$^3$)

$V_{пр}$ – объём взятой пробы на анализ, см$^3$.

## 13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты количественного анализа в протоколах анализов представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \text{ при } P = 0,95,$$

где $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X$,

$\delta$ – значение показателя точности, % (табл. 1).

Результаты измерений округляют с точностью:

при содержании от 0,10 до 10 мг/дм$^3$ — 0,01 мг/дм$^3$

свыше 10 мг/дм$^3$ до 100 мг/дм$^3$ — 0,1 мг/дм$^3$

свыше 100 мг/дм$^3$ — 1 мг/дм$^3$

## 14 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1 При получении двух результатов измерений ($X_1$, $X_2$) в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют проверку приемлемости результатов в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \le r$$

Значения переделов повторяемости (r) приведены в таблице 2.

14.2 *При получении результатов измерений в двух лабораториях* ($X_{лаб1}$, $X_{лаб2}$) проводят проверку приемлемости результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_{лаб1} - X_{лаб2}|}{X_{лаб1} + X_{лаб2}} \le R$$

Значения пределов воспроизводимости (R) приведены в таблице 2.

**Т а б л и ц а 2 – Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений**

| Диапазон измерений, мг/дм$^3$ | Предел повторяемости (при n=2 и P=0,95), r, % | Предел воспроизводимости (при n=2 и P=0,95), R, % |
|---|---|---|
| от 0,1 до 1 включ. | 39 | 56 |
| св. 1 до 10 включ. | 17 | 34 |
| св. 10 до 100 включ. | 14 | 28 |

## 15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1 В случае регулярного выполнения анализа по методике рекомендуется проводить контроль стабильности результатов измерений путем контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725 (часть 6). Образец для контроля готовят с использованием ГСО состава водного раствора ионов аммония и дистиллированной воды. Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

15.2 Оперативный контроль точности результатов измерений рекомендуется проводить с каждой серией проб, если анализ по методике выполняется эпизодически, а также при возникновении необходимости подтверждения результатов измерений отдельных проб (при получении нестандартного результата измерений; результата, превышающего ПДК и т.п.).

В качестве образцов для контроля используют образцы, приготовленные с использованием ГСО состава водного раствора ионов аммония и дистиллированной воды.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (К). Результат контрольной процедуры $K_к$ (мг/дм$^3$) рассчитывают по формуле

$$K_к = |X - C|,$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации аммония в образце для контроля; мг/дм$^3$;

*С – аттестованное значение массовой концентрации аммония в* образце для контроля, мг/дм$^3$.

Для оценки качества процедуры выполнения измерений рассчитывают норматив контроля К (мг/дм$^3$) по формуле

$$K = \Delta_л ,$$

где $\Delta_л$ – характеристика погрешности аттестованного значения аммония в образце для контроля, установленная в лаборатории при реализации методики, мг/дм$^3$.

Примечание – На первом этапе проведения контроля после внедрения методики допускается считать $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, где $\Delta$ – приписанная характеристика погрешности методики, которую рассчитывают по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot C \cdot \delta$$

Значения $\delta$ приведены в таблице 1.

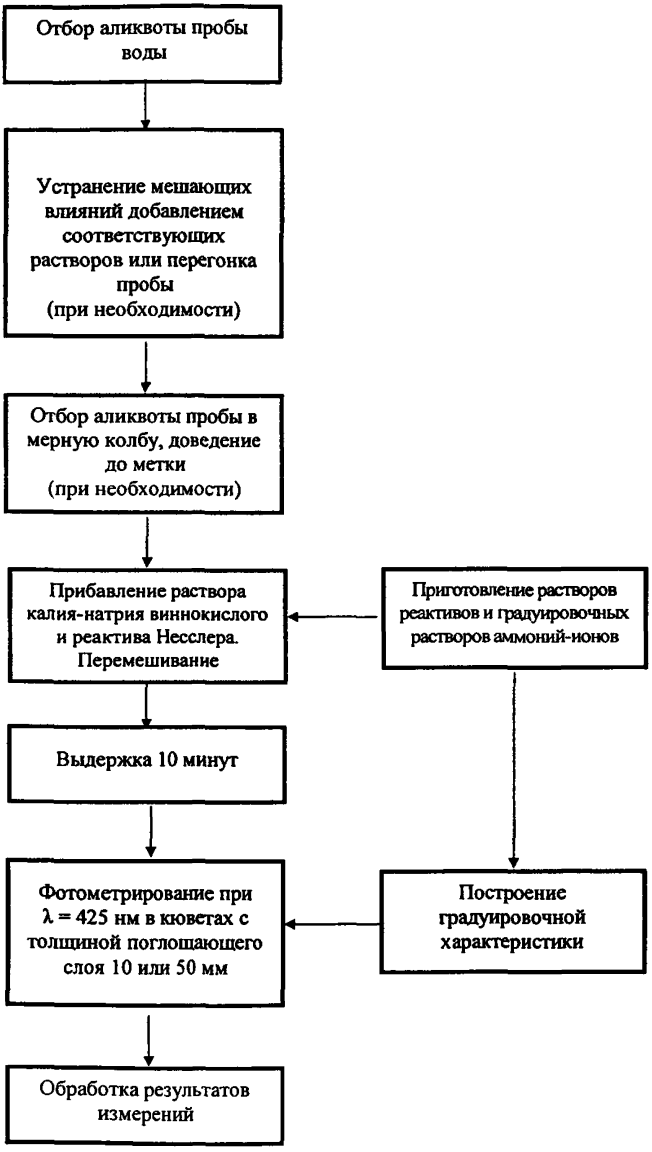
Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K$$

При невыполнении условия контроль повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

**ПРИЛОЖЕНИЕ 1**

## БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА



## ПРИЛОЖЕНИЕ 2
(рекомендуемое)

### Приготовление реактива Несслера из набора реактивов

Для приготовления реактива Несслера в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ к небольшому количеству дистиллированной воды (приблизительно 250 $см^3$) прибавляют (50,0 ± 0,1) г ртути окиси красной, (150,0 ± 0,1) г калия йодистого, перемешивают содержимое и осторожно прибавляют (116 ± 1) г гидроокиси калия. После полного растворения содержимого колбы, объём раствора доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Реактив выдерживают перед употреблением в течение недели, хранят во флаконе из темного стекла. Срок годности реактива – 3 года при температуре окружающей среды.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3
(рекомендуемое)

### Устранение мешающих влияний органических веществ перегонкой из щелочного раствора

1. 200 $см^3$ анализируемой пробы помещают в колбу для перегонки добавляют такое количество 32 % раствора гидроксида натрия, чтобы значение pH пробы находилось в диапазоне от 10 до 12 ед. pH (контролируют с помощью индикаторной бумаги) и перегоняют, собирая дистиллят в приемник, содержащий 15 – 20 $см^3$ 2 % раствора борной кислоты. Перегоняют приблизительно 150 $см^3$ пробы. Дистиллят количественно переносят в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$, объём раствора доводят дистиллированной водой до метки. Содержимое перемешивают и определяют аммоний как описано в п. 11.

2. Допускается перегонять анализируемую пробу с помощью роторного испарителя.

3. При использовании автоматических блоков перегонки аммиака перегонку проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого оборудования.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

# СВИДЕТЕЛЬСТВО

## об аттестации методики (метода) измерений

## № 007/01.00301-2010/2013

**Методика измерений** массовой концентрации аммиака и аммоний-ионов в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера,

**предназначенная** для применения в организациях, осуществляющих контроль состава питьевых, природных и сточных вод,

**разработанная** Аналитическим центром ЗАО «РОСА» 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35

**и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:4.276-2013** «Методика измерений массовой концентрации аммиака и аммоний-ионов в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера», 2013 г., на 15 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с **Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.**

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 листе.

**И.о. директора ФБУ «ФЦАО»** **А.Б. Сучков**

**Дата выдачи: 28 августа 2013**

117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А, тел./факс: (495) 781-64-95, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел. 646-6068, 608-7617, г. Москва, 2009 год

# ПРИЛОЖЕНИЕ

**к свидетельству № 007/01.00301-2010/2013 об аттестации**
**методики измерений массовой концентрации аммиака и аммоний-ионов в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера**
**на 1 листе**

Показатели точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазоны измерений, показатели точности измерений

| Диапазоны измерений, мг/дм$^3$ | Показатели прецизионности (относительные значения), % | | | | Показатель[1] точности (границы относительной погрешности при P=0,95), ± δ, % |
|---|---|---|---|---|---|
| | Стандартное отклонение повторяемости, $\sigma_r$ | Стандартное отклонение воспроизводимости[2], $\sigma_R$ | Предел повторяемости (при n[3] = 2 и P = 0,95), r | Предел воспроизводимости[2], (при m[4] = 2 и P = 0,95), R | |
| От 0,1 до 1 включ. | 14 | 20 | 39 | 56 | 40 |
| Св. 1 до 10 включ. | 6 | 12 | 17 | 34 | 24 |
| Св. 10 до 100 включ. | 5 | 10 | 14 | 28 | 20 |

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389-2,
дата выдачи: 12.11.2012 г.) Т.Н. Попова

[1] Соответствует расширенной относительной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2

[2] Результаты измерений на идентичных пробах питьевых, природных и сточных вод, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости (R) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это проверено по экспериментальным данным, полученным в 5 лабораториях, при разработке данной методики.

[3] ство параллельных определений.

[4] m – количество результатов измерений для двух лабораторий.

gost.e-ecolog.ru