ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»



Г.М. Цветков

августа 2002 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА АММОНИЙНОГО В ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ, ОСАДКАХ, ШЛАМАХ, АКТИВНОМ ИЛЕ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.30-02

Методика допущена к применению в сфере государственного регулирования

Номер в реестре аттестованных методик Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2005.01761



МОСКВА 2002г.
(издание 2017 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).
Протокол заседания НТС ФГУ «ФЦАО» от 15 августа 2005г.

Директор Г.М.Цветков

Методика аттестована Федеральным Государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»). Свидетельство об аттестации **№ 24-05 от 25 мая 2005 года.**

Методика внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Регистрационный код методики в реестре Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений **ФР.1.31.2005.01761.**

Актуализированное издание 2017г. с изменениями № 1, взамен издания 2005г.

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 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика предназначена для измерений содержания азота аммонийного в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле очистных сооружений, донных отложениях природных и искусственно созданных водоемов фотометрическим методом.

Диапазон измерений массовой концентрации азота аммонийного от 10,0 мг/дм^3 до 1000 мг/дм^3 ; массовой доли - от 20 млн$^{-1}$ (мг/кг) до 2000 млн$^{-1}$ (мг/кг) в пересчете на сухое вещество .

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 анализа значение погрешности (и её составляющих) результатов анализа не превышает значений, приведенных в таблице 1, для соответствующих диапазонов измерений.

Таблица 1 - Метрологические характеристики

Диапазон измерений содержания азота аммонийного	Показатель точности (границы относительной погрешности) ±δ, %, при P=0,95	Показатель повторяе-мости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяе-мости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, P=0,95, n=2
От 10 мг/дм^3 до 1000 мг/дм^3 вкл.	11	3,5	5	10
От 20 млн$^{-1}$ (мг/кг) до 2000 млн$^{-1}$ (мг/кг) вкл.	11	3,5	5	10

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.

3.3 Реактивы и материалы

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

3.3.2 Алюминия гидроксид, 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.

Примечания

1 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.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на способности ионов аммония образовывать с щелочным раствором йодида ртути (I) (реактивом Несслера) окрашенные в желтый цвет соединения йодида меркураммония и измерении оптической плотности полученного комплекса при $\lambda = (400 \pm 0,5)$ 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 инструкциям, 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 образование 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 измерения массовой концентрации ионов аммония, не следует проводить работы, связанные с применением аммиака и щелочных растворов солей аммония.

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

7.3 Посуду, используемую для определения азота аммонийного, 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 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 (твёрдых отходов, осадков, шламов, активного ила, донных отложений) для приготовления водной вытяжки

8.4.1 Пробы твердых объектов (твёрдых отходов, осадков, шламов, активного ила, донных отложений), 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, 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 Подготовка проб к анализу

При анализе законсервированных серной кислотой проб pH пробы доводят до значения (6 – 7) ед. pH по универсальной индикаторной бумаге с помощью раствора гидроксида натрия с массовой долей 1,5 %.

Перед определением массовой концентрации ионов аммония пробы фильтруют через бумажные фильтры "белая лента" или ватно-марлевый фильтр, предварительно промытые безаммиачной водой. При фильтровании первую порцию фильтрата отбрасывают.

9.2 Приготовление растворов

9.2.1 Приготовление раствора серной кислоты (1:1)

В колбу вместимостью 100 $см^3$ с небольшим количеством дистиллированной воды добавляют 50 $см^3$ серной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Срок хранения 2 месяца.

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

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

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 2 месяца.

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

1,50 г карбоната натрия (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) растворяют в 98,5 $см^3$ дистиллированной воды.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 2 месяца.

9.2.4 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 не более недели.

9.2.5 Приготовление раствора тиосульфата натрия

3,50 г тиосульфата натрия (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) растворяют в 500 $см^3$ безаммиачной воды. Переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, хорошо перемешивают и доводят объем раствора до метки безаммиачной водой.

Раствор хранят в склянке из темного стекла не более 3-х месяцев.

9.2.6 Приготовление раствора калия-натрия виннокислого (сегнетова соль)

50,00 г калия натрия виннокислого (результат взвешивания записывают 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 $см^3$ и доводят объем раствора до метки безаммиачной водой, далее отфильтровывают через фильтр "белая лента".

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

Хранят в склянке из темного стекла в защищенном от света месте не более 1 года.

9.3 Приготовление градуировочных растворов

9.3.1 Приготовление исходного градуировочного раствора ионов аммония

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

При отсутствии ГСО допускается приготовление исходного градуировочного раствора из соли хлорида аммония по ГОСТ 4212-76.

(3 – 5) 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. Охлаждают в эксикаторе (40 – 50) минут. Навеску 2,9650 г хлорида аммония (результат взвешивания записывают до четвертого десятичного знака) количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и растворяют в безаммиачной воде. Объем раствора доводят до метки безаммиачной водой. Прибавляют 2 $см^3$ хлороформа. 1 $см^3$ полученного раствора содержит 1,00 мг ионов аммония.

Раствор устойчив в течение 1 года.

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

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 градуированной пипеткой вносят 1 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.

9.4 Определение градуировочного коэффициента

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

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.

Пипеткой с одной отметкой добавляют 1 см^3 раствора Сегнетовой соли, перемешивают. Затем добавляют 1 см^3 реактива Несслера. Перемешивают, объем раствора доводят до метки безаммиачной водой.

Содержание ионов аммония в полученных растворах соответственно равно 0,0 ("холостое" определение); 0,01; 0,02; 0,04; 0,05; 0,08; 0,10; 0,12; 0,14 мг в 100 см^3.

Через 10 минут после прибавления реактива Несслера измеряют оптическую плотность в кюветах с толщиной оптического слоя 3 см по отношению к холостой пробе при $\lambda = (400 \pm 0,5)$ нм.

Измерение по 9 градуировочным растворам выполняют не менее 3 раз. При этом градуировочный раствор ионов аммония с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3 по п.9.3.2 готовят заново для каждой серии измерений.

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;

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

Градуировочный коэффициент используют для обработки результатов измерений лишь в диапазоне оптических плотностей, полученных при выполнении градуировки.

9.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочного коэффициента проводят по трем градуировочным растворам (соответствующим 0,01; 0,08 и 0,14 мг в 100 $см^3$). По полученным данным рассчитывают градуировочный коэффициент К: при отклонении полученного значения от первоначального более чем на 5 % повторяют все операции по п.9.4 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.

Градуировочный коэффициент используют для обработки результатов измерений лишь в диапазоне оптических плотностей, полученных при выполнении градуировки.

9.6 Определение влажности

Влажность определяют как отношение массы воды, удаленной из осадка (шлама) высушиванием до постоянной массы, к массе влажного осадка, шлама.

Пробу твердых отходов, осадка, шлама, донных отложений, отобранную согласно п.8 тщательно перемешивают. Делят анализируемую пробу на две равные части. Одну часть анализируют в соответствии с п. 10.

Из второй части пробы отбирают навеску 100,0 г (для жидких осадков) и (5-20) г (для твердых отходов) для определения влажности. Пробу помещают в заранее высушенный, взвешенный и пронумерованный бюкс и плотно закрывают крышкой (или в выпарительную чашку). Пробу жидких осадков (шламов) предварительно выпаривают на водяной бане досуха.

Бюкс открывают и вместе с крышкой (или выпарительную чашку) помещают в нагретый сушильный шкаф и высушивают при температуре (105 ± 2)°С в течение (5 ± 0,2) часов. Охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе в течение (30 ± 2) мин, взвешивают с точностью до второго десятичного знака.

Снова помещают бюкс (или выпарительную чашку) в сушильный шкаф с температурой t = (105 ± 2) °С на (30 ± 2) мин, охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе в течение (30 ± 2) мин и взвешивают с точностью до второго десятичного знака.

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

Если при повторном взвешивании пробы наблюдается увеличение массы, то за результат принимают наименьшую массу.

Влажность анализируемой пробы W, в долях единицы, вычисляют по формуле

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

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

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

9.7 Устранение мешающих влияний

9.7.1 Мешающее влияние жесткости воды устраняют добавлением раствора Сегнетовой соли. Если после добавления 1 $см^3$ соли мутность не исчезает, допускается увеличить объем добавленного реактива до (4 – 6) $см^3$ (одновременно увеличивая объем добавленного реактива и в «холостую пробу»). При наличии стойкой мутности необходимо внесение поправки.

9.7.2 Мешающее влияние активного хлора устраняют, добавляя раствор тиосульфата натрия с массовой долей 1,5 % к фильтрату до внесения основных реактивов. Для удаления 0,5 мг хлора необходимо добавить 1 $см^3$ реагента.

9.7.3 В случае анализа осадков и шламов по п.10.5 объем растворов, применяемых для удаления мешающих влияний, необходимо учесть в расчетной формуле (6), т. е. прибавить к V_2 (см.п.11.2).

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Пробы с влажностью более 90 % объемом не менее 100 $см^3$ отфильтровывают через обеззоленный фильтр "белая лента" диаметром (9 – 15) см. Для ускорения фильтрации допускается применение водоструйного насоса. При наличии стойкой мути фильтрата пробу отфильтровывают дополнительно через ватно-марлевый фильтр. При невозможности устранить мутность и цветность пробы проводят определение поправки.

Ватно-марлевый фильтр для фильтрации осадков и шламов состоит из слоя ваты, плотно уложенного по диаметру воронки слоем в 1 см. С двух сторон вата закрывается двумя слоями марли.

Ватно-марлевый фильтр укладывают поверх бумажного в соответствующую фильтровальную воронку и промывают 100 $см^3$ безаммиачной воды.

10.2 В зависимости от содержания азота аммонийного в фильтрате (оптимальная концентрация для измерений на фотоколориметре находится в пределах до 0,14 мг NH_4^+ в пробе), отбирают 1,0 – 80,0 $см^3$ пробы в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводя объем раствора, где это требуется, до 80 $см^3$ безаммиачной водой. Добавляют 1 $см^3$ раствора Сегнетовой соли,

перемешивают. Затем добавляют 1 $см^3$ реактива Несслера. Перемешивают и доводят объем раствора до метки безаммиачной водой.

Через 10 минут после прибавления реактива Несслера измеряют оптическую плотность раствора в кюветах с толщиной оптического слоя 3 см, при λ= (400 ± 5) нм по отношению к "холостой" пробе (безаммиачная вода, обработанная в аналогичных условиях с анализируемой пробой). Определение оптической плотности выполняют 2 раза.

Если полученная оптическая плотность превышает оптическую плотность градуировочного раствора с содержанием 0,14 мг/100 $см^3$, фильтрат исходной пробы разбавляют не более чем в (5 – 10) раз и повторяют измерения.

10.3 При наличии стойкой мутности и цветности пробы вводят поправку. Для этого объем пробы, соответствующий аликвоте (по п.10.2), доводят до метки безаммиачной водой и измеряют его оптическую плотность $D_{попр}$ относительно безаммиачной воды. Оптическую плотность «холостой пробы» D_x также измеряют относительно безаммиачной воды. Раствор, полученный по п.10.2, фотометрируют тоже по отношению к безамиачной воде – $D_п = D_{раб}$.

При вычислении результатов по п. 11.1 учитывают поправку

$$D_{ист} = D_{раб} – D_{попр} - D_{хол} \quad (3)$$

10.4 При анализе образцов, имеющих влажность более 90 %, и получении результатов на 1 кг сухого вещества, измерения проводят следующим образом:

– исследуемую пробу тщательно (в течение 5 - 7 минут) перемешивают;

– пробу делят на 2 части;

– из одной части готовят навеску 100,00 г (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) для определения влажности (п.9.6);

– из другой части готовят навеску 100,00 г (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) для определения массовой концентрации ионов аммония и проводят выполнение измерений по п.п.10.1-10.3.

10.5 При анализе образцов, имеющих влажность менее 90%, измерения проводят следующим образом:

– исследуемую пробу тщательно (в течение 5 - 7 минут) перемешивают;

– пробу делят на 2 части;

– из одной части пробы готовят навеску 100,00 г (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) для определения влажности (п.9.6);

- из второй части пробы отбирают навеску 100 г пробы (результат взвешивания записывают до целого числа) и готовят водную вытяжку для определения массовой концентрации азота аммонийного.

Водную вытяжку готовят следующим образом:

– после определения содержания влаги в исследуемом образце по п.9.6 в пробу добавляют такое количество безаммиачной дистиллированной воды, чтобы массовая доля влаги в образце составила не менее 90 % и объем полученной пробы составил 200 см^3.

- объем прибавляемой воды, V_2, см^3, точно измеряют и записывают.

Склянку с водной вытяжкой закрывают пробкой и взбалтывают в течение 2 часов. Далее проводят измерение массовой концентрации ионов аммония по п.п.10.1-10.3.

При выполнении анализа используют 2 параллельные пробы.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Массовую концентрацию ионов аммония (NH_4^+), мг/дм^3, в пробах с влажностью более 90 % рассчитывают по формуле

$$X_{NH_4} = \frac{D \cdot K \cdot 1000}{V} \quad (4)$$

где D – оптическая плотность по шкале фотоколориметра;

K – градуировочный коэффициент, рассчитанный по п.9.4;

V – объем анализируемой пробы (фильтрата осадка), см^3.

Если фильтрат пробы был дополнительно разбавлен, результат анализа умножают на кратность разбавления.

Массовую концентрацию азота аммонийного (N) рассчитывают по формуле

$$X_{(N^{+5})} = 0{,}78 \cdot X_{NH_4} \quad (5)$$

11.2 Массовую долю ионов аммония (NH_4^+), млн$^{-1}$ (мг/кг) по сухому веществу в пробах с влажностью менее 90 %, рассчитывают по формуле

$$X_{NH_4} = \frac{K \cdot D \cdot 1000 \cdot V_2}{m_1 \cdot (1-W) \cdot V_1} \quad (6)$$

где D – оптическая плотность по шкале фотоколориметра;

K – градуировочный коэффициент, рассчитанный по п.9.4;

$m_1 \cdot (1 - W)$ – масса сухого вещества, взятого для анализа с учетом содержания влаги, г;

V_1 – объем пробы (водной вытяжки), взятый для фотоколориметрирования, см^3;

V_2 – объем безаммиачной воды, взятый для доведения влажности пробы до 90%, см^3.

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

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq r \qquad (7)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных определений содержания ионов аммония, мг/дм^3, млн$^{-1}$ (мг/ кг);

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

11.4 Если условие (7) 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

$$\frac{4 \cdot |X_{max} - X_{min}| \cdot 100}{(X_1 + X_2 + X_3 + X_4)} \leq CR_{0,95}(n) \qquad (8)$$

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

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

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

Для n=4

$$CR_{0,95} = 3{,}6 \cdot \sigma_r \qquad (9)$$

Если условие (8) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями МВИ.

11.5 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$^{-1}$ (мг/кг);

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

11.6 Если полученный результат измерений массовой концентрации (массовой доли) азота аммонийного (ионов аммония) ниже нижней границы диапазона измерений, производят следующую запись: «менее 10 мг/дм^3 (менее 20 млн$^{-1}$(мг/кг))».

Если полученный результат измерений массовой концентрации (массовой доли) азота аммонийного (ионов аммония) выше верхней границы диапазона измерений, производят следующую запись: «более 1000 мг/дм^3 (более 2000 млн$^{-1}$, (мг/кг))».

11.7 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

$$\frac{2 \cdot \left| X_{cp1} - X_{cp2} \right| \cdot 100}{(X_{cp1} + X_{cp2})} \le CD_{0,95} \qquad (10)$$

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

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

$$CD_{0,95} = 2,77 \cdot 0,01 \cdot X_{cp1,2} \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)} \qquad (11)$$

где 2,77 - коэффициент критического диапазона (P=0,95, n=2) для двух определений, полученных в условиях воспроизводимости по ГОСТ Р ИСО 5725-6;

$X_{cp1,2}$ - среднее арифметическое значение массовой концентрации (массовой доли) азота аммонийного (ионов аммония), полученное в первой и второй лабораториях, мг/дм^3 , млн$^{-1}$ (мг/кг);

σ_R - показатель воспроизводимости, % (таблица 1);

σ_r - показатель повторяемости, % (таблица 1).

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 осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности по п.6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6 и показателя правильности по п.6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполнения 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.

ВНИИМС

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО–ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

119361 Москва, Озёрная ул., д. 46 E-mail: gost.e-ecolog.ru Тел. (095) 437 9419
Факс: (095) 437 5666

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 24-05

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

Методика выполнения измерений содержания азота аммонийного в твёрдых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле донных отложениях фотометрическим методом

Методика выполнения измерений содержания азота аммонийного в твёрдых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле донных отложениях фотометрическим методом, разработанная НТФ "Хромос" и ОАО "Каустик", аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–96 и ГОСТ Р ИСО 5725–2002 (Части 1-6).

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований МВИ.

В результате аттестации установлено, что МВИ 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 *25 мая 2005 года*

Заместитель директора В. Н. Яншин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Диапазон измерений содержания азота аммонийного, (мг/кг)	Показатель точности (границы относительной погрешности) ±δ, %, при Р=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемсти, r, %, Р=0,95, n=2
От 10 мг/дм^3 до 1000 мг/дм^3 вкл.	11	3,5	5	10
От 20 млн$^{-1}$ до 2000 млн$^{-1}$ вкл.	11	3,5	5	10

Начальник сектора О. Л. Рутенберг

gost.e-ecolog.ru