ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



И.Л.Феофанов

2010 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ АММОНИЯ В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ (В ТОМ ЧИСЛЕ МОРСКИХ) И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА

ПНД Ф 14.1:2:4.262-10

(ФР.1.31.2010.07603)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2010 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит ФБУ «ФЦАО».

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).

Директор ФГУ «ФЦАО»  И.Л.Феофанов

Разработчики:

ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (**ФБУ «ФЦАО»**) Федеральной службы по надзору в сфере природопользования (РОСПРИРОДНАДЗОР)

Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86
Телефон/факс: (495) 781-64-95; факс: (495) 781-64-96
Телефон: (495) 943-2-944; 229-50-38
E-mail: info@fcao.ru

gost.e-ecolog.ru

Филиал ФГУ «ЦЛАТИ по ДВФО» - «ЦЛАТИ по Приморскому краю»
Адрес: 690091, г. Владивосток, Океанский проспект, 13-а.
Телефон/факс: (4232) 30 81 71 (72).

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

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации ионов аммония в питьевых, поверхностных (в том числе морских) и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера.

Диапазон измеряемых концентраций ионов аммония для питьевых, поверхностных и сточных вод – от 0,05 до 4,0 мг/дм^3, для морских вод – от 0,05 до 1,0 мг/дм^3.

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

Мешающие влияния, обусловленные присутствием аминов, хлорамина, ацетона, альдегидов, спиртов, фенолов, компонентов жесткости воды (кальция и магния), взвешенных веществ, железа, сульфидов, хлора, гуминовых веществ, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.9).

1 ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов аммония основан на взаимодействии ионов аммония с тетрамеркуратом калия в щелочной среде (реактив Несслера) с образованием коричневой, нерастворимой в воде соли основания Милона), переходящей в коллоидную форму желтого цвета при малых содержаниях ионов аммония.

$$NH_4^+ + K_2HgJ_4 + KOH = [Hg_2N]J \cdot H_2O$$

Оптическую плотность раствора измеряют при λ=425 нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 10 или 50 мм. Интенсивность окраски прямо пропорциональна концентрации ионов аммония.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

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.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r (δ), %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R (δ), %	Показатель точности[1] (границы, в которых находится погрешность методики при P=0,95), ± δ, %
Питьевая вода			
От 0,05 до 0,15 вкл.	12	15	30
Св. 0,15 до 1 вкл.	9	12	24
Св. 1 до 4 вкл.	7	10	20
Поверхностные пресные и сточные воды			
От 0,05 до 0,25 вкл.	15	18	36
Св. 0,25 до 2,5 вкл.	11	15	30
Св. 2,5 до 4 вкл.	9	12	24
Поверхностные морские воды			
От 0,05 до 0,25 вкл.	17	21	42
Св. 0,25 до 1 вкл.	14	17	34

СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр любого типа, позволяющий измерять оптическую плотность при λ=425 нм.

Кюветы с длиной поглощающего слоя 10 и 50 мм.

Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200 г, по ГОСТ 24104-2001.

Весы технические лабораторные по ГОСТ 24104-2001.

pH – метр любого типа.

Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

ГСО с аттестованным содержанием ионов аммония 1 мг/см^3 с погрешностью не более 1 % при доверительной вероятности p=0,95, № 7015-93.

[1] Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата k = 2.

Колбы мерные, наливные вместимостью 50, 100, 250, 500 $см^3$ по ГОСТ 1770-74.

Пипетки градуированные вместимостью 1; 2; 5; 10 $см^3$ 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91.

Бюретка 6-2-5 по ГОСТ 29251-91.

Цилиндры вместимостью 25; 100; 500; 1000 $см^3$ 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74.

Колбы конические типа Кн-2-100 ХС ; Кн-2-250 ХС ; Кн-2-500 ТС по ГОСТ 25336-82.

Стаканы химические Н-1-250 ТХС; В-1-500 ТХС по ГОСТ 25336-82.

Воронки лабораторные В-75-110 ХС по ГОСТ 25336-82.

Склянка Тищенко по ГОСТ 25336-82.

Аппарат для перегонки с водяным паром.

Фильтры обеззоленные ТУ 6-09-1678.

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

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

Примечания.

1 Допускается использование других средств измерений, вспомогательного оборудования, посуды и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.2 Реактивы и материалы

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773-72.

Реактив Несслера по ТУ 6-09-2089.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198-75.

Калий фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 2493-75.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77.

Калия гидроокись по ТУ 6-09-50-2322.

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

Натрий лимоннокислый по ГОСТ 22280-76.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат) по ГОСТ 27068-86.

Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156-76.

Цинк сернокислый 7-водный по ГОСТ 4174.

Калий-натрий виннокислый 4-х водный (сегнетова соль) по ГОСТ 5845-79.

Этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты динатриевая соль (Трилон Б) по ГОСТ 10652-73.
Калий марганцевокислый по ГОСТ 20490-75.
Натрий тетраборнокислый по ГОСТ 4199-76.
Алюмокалиевые квасцы по ГОСТ 4329-77.
Кислота борная по ГОСТ 9656-75.
Кислота серная по ГОСТ 4204-77.
Калий двухромовокислый по, ГОСТ 4220-75.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709- 72.
Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678.
Бумага индикаторная, универсальная по ТУ-6-09-1181.
Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" и "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

Примечания.

1 Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже ч.д.а.

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

4.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами ГОСТ 12.1.007-76 и ПОТ Р М-004-97.

4.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

4.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

4.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра и уложившегося в нормативы контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

Температура окружающего воздуха (20±5)°С.
Относительная влажность не более 80% при температуре 25°С.
Атмосферное давление (84-106) кПа.
Частота переменного тока (50±1) Гц.
Напряжение в сети (220±22)В.

7 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

7.1 Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ Р 51593-2000 «Вода питьевая. Отбор проб», ПНД Ф 12.15.1-08 «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод».

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

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

7.3 Пробы морской воды анализируют в день отбора. Если проба не будет проанализирована в день отбора, то её хранят при температуре 3-4°С с не более 24 часов.

7.4 Если определение ионов аммония в питьевых, природных и сточных водах проводят 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.

7.5 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.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра и фотоэлектроколориметра к работе проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Приготовление бидистиллированной воды, не содержащей аммиака

Бидистиллированную воду готовят одним из следующих способов:

- дважды перегнанную воду пропускают через колонку с катионитом КУ-2 или СБС

- вторично перегоняют дистиллированную воду, предварительно подкислив серной кислотой и добавив марганцовокислый калий до четкой малиновой окраски.

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.

Безаммиачную воду хранят в бутыли с тубусом. В пробку бутыли вставляют хлоркальциевую трубку, заполненную кристаллами $NaHSO_4$.

8.2.2 Приготовление безаммиачной морской воды

Морскую воду наливают в колбу, доливают равный объем дистиллята, слабо подщелачивают и кипятят до первоначального объема. После охлаждения воды и отстоя образовавшейся мути осторожно сливают прозрачную воду в другой сосуд. Безаммиачную морскую воду следует хранить в сосуде, соединенном со склянкой Тищенко.

8.2.3 Приготовление 15% раствора калия натрия виннокислого (сегнетова соль)

Помещают в стакан 15 г калия натрия виннокислого четырехводного ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), растворяют в 75 см^3 безаммиачной дистиллированной

воды. Раствор можно применять после осветления. Необходимо проверить приготовленный раствор на содержание иона аммония. В случае его присутствия прибавляют немного гидроксида калия и гидроксида натрия (до щелочной реакции) и после этого раствор кипятят до начала образования корки солей на стенках стакана. Раствор разбавляют безаммиачной водой до прежнего объема и повторяют испытание на аммоний. Для связывания следов аммиака в раствор сегнетовой соли приливают 5 $см^3$ реактива Несслера. Хранят в склянке из темного стекла в защищенном от света месте. Реактив устойчив.

**8.2.4 Приготовление 30% раствора калия натрия виннокислого (сегнетова соль)*

15 %-ный раствор сегнетовой соли упаривают до половины объема, остужают в сосуде, соединенном со склянкой Тищенко. Хранят в склянке из темного стекла в защищенном от света месте. Реактив устойчив.

8.2.5 Приготовление 1 М раствора гидроокиси натрия

Помещают в стакан 40,0 г гидроокиси натрия, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят до метки безаммиачной водой»

Хранят под защитой от контакта с воздухом в посуде из полиэтилена в течение 2-х месяцев.

**8.2.6 Приготовление 10% раствора гидроокиси натрия*

Помещают в стакан 10 г гидроокиси натрия, растворяют в 90 $см^3$ безаммиачной воды. Раствор хранят в посуде из полиэтилена.

Срок хранения 2 месяца.

**8.2.7 Приготовление 20% раствора гидроксида натрия*

10 %-ный раствор гидроокиси натрия упаривают до половины объема, остужают в сосуде, соединенном со склянкой Тищенко. Раствор хранят в посуде из полиэтилена. Срок хранения 2 месяца.

8.2.8 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 месяцев.

8.2.9 Приготовление тетрабората натрия, 0,025 М водный раствор

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

8.2.10 Приготовление фосфатного буферного раствор pH = 7,4

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

Срок хранения до внешних изменений, но более 2-х месяцев.

8.2.11 Приготовление водного раствора сульфата цинка

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

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

Помещают в стакан 10 г гидроксида натрия, 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. Реактив устойчив.

8.2.13 Приготовление раствора калия натрия виннокислого (сегнетова соль)

Помещают в стакан 50 г $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_20$, 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. Хранят в склянке из темного стекла в защищенном от света месте. Реактив устойчив.

8.2.14 Приготовление раствора натрия мышьяковистокислого

Помещают в стакан 1 г мышьяковистокислого натрия, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят до метки безаммиачной водой. Реактив устойчив.

8.2.15 Приготовление раствора тиосульфата натрия

Помещают в стакан 3,5 г серноватистокислого натрия, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки безаммиачной водой. Раствор хранят в склянке из темного стекла не более 3-х месяцев.

8.2.16 Приготовление поглощающего раствора

Помещают в стакан 40 г борной кислоты, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки безаммиачной водой. Раствор хранят в емкости из полиэтилена. Реактив устойчив.

8.2.17 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 вместимостью 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 гидроокиси алюминия многократной декантацией дистиллированной водой до удаления хлоридов, нитритов, нитратов и аммиака. Реактив устойчив.

8.2.18 Приготовление 1 М водного раствора серной кислоты

27,3 см^3 серной кислоты (ρ = 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. Срок хранения 6 месяцев.

8.2.19 Приготовление 40%-ного раствора гидроокиси натрия

Помещают в стакан 40 г гидроокиси натрия, растворяют в 60 см^3 безаммиачной воды. Хранят под защитой от контакта с воздухом в посуде из полиэтилена в течение 2-х месяцев.

8.2.20 Приготовление 15%-ного раствора гидроокиси натрия

Помещают в стакан 15 г гидроокиси натрия, растворяют в 85 см^3 безаммиачной воды. Хранят под защитой от контакта с воздухом в посуде из полиэтилена в течение 2-х месяцев.

8.2.21 Приготовление 0,1 М раствора гидроокиси натрия

Помещают в стакан 4,0 г гидроокиси натрия, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят до метки безаммиачной водой.

Хранят под защитой от контакта с воздухом в посуде из полиэтилена в течение 2-х месяцев.

8.3 Приготовление градуировочных растворов

8.3.1 Приготовление основного градуировочного раствора ионов аммония с концентрацией 0,1 мг/$см^3$

Раствор готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. В 1 $см^3$ раствора должно содержаться 0,1 мг ионов аммония.

8.3.2 Приготовление основного градуировочного раствора из соли

2,9650 г аммония хлористого, подготовленного по ГОСТ 4212-76, 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 0,1 мг ионов аммония.

Приготовленный раствор хранят в банке из темного стекла в течение 3-х месяцев.

8.2.3 Приготовление рабочего градуировочного раствораионов аммония с концентрацией 0,005 мг/$см^3$

Раствор готовят в день проведения анализа, разбавлением основного стандартного раствора безаммиачной дистиллированной водой. 1 $см^3$ раствора содержит 0,005 мг ионов аммония.

При наличии CO_2 раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 $см^3$ раствора должен содержать 0,005 мг ионов аммония.

Раствор используют свежеприготовленным.

**Растворы, применяемые для определения ионов аммония в морской воде.*

8.3 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов аммония от 0,05 до 4,0 мг/$дм^3$ (для морской воды от 0,05 до 1,0 мг/$дм^3$).

Условия анализа должны соответствовать п. 6.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5%.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

N р-ра	Массовая концентрация ионов аммония в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора с концентрацией 0,005 мг/см^3, помещаемая в емкость вместимостью 50 см^3, см^3
1	0,00	0,00
2	0,05	0,5
3	0,10	1,0
4	0,20	2,0
5	0,40	4,0
6	0,60	6,0
7	1,00	10,0
8	2,00	20,0
9	3,00	30,0
10	4,00	40,0

8.3.1 Построение градуировочного графика для морской воды

Растворы для градуировки готовят в цилиндрах Несслера вместимостью 50 см^3, для чего в каждый цилиндр вносят рабочий градуировочный раствор согласно таблице 2 и доводят до метки безаммиачной морской водой. Растворы в цилиндрах перемешивают и добавляют по 1,0 см^3 раствора сегнетовой соли. В другие цилиндры вместимостью 50 см^3 наливают по 1,5 см^3 30% раствора сегнетовой соли, смачивают стенки цилиндра этим раствором, затем приливают 5 см^3 20% раствора едкого натра и хорошо перемешивают. Растворы стандартов с сегнетовой солью быстро приливают к смеси сегнетовой соли и едкого натра, перемешивают, добавляют 2 см^3 реактива Несслера и аккуратно перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при длине волны λ=425 нм, в кюветах с

длиной поглощающего слоя 50 мм по отношению к безаммиачной морской воде, проведенной через процедуру анализа.

8.3.2 Построение градуировочного графика для питьевых, поверхностных пресных и сточных вод

Растворы готовят в мерных колбах вместимостью 50 см^3, для чего в каждую колбу вносят рабочий градуировочный раствор согласно таблице 2 и доводят до метки безаммиачной водой. Обрабатывают способом описанным в п. 10.2.2.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – содержание аммония в мг/дм^3.

Для растворов с содержанием 0,0-0,6 мг/дм^3 ионов аммония строят график, используя кюветы толщиной слоя 50 мм; для растворов, содержащих 0,6-4,0 мг/дм^3 - график с использованием кюветы с толщиной слоя 10 мм.

8.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также после ремонта или поверки прибора, при использовании новой партии реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

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

$$| X - C | < 0{,}01 \cdot C \cdot 1{,}96 \sigma_{R_л} \qquad (1)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации ионов аммония в образце для градуировки, мг/дм^3;

C – аттестованное значение массовой концентрации ионов аммония в образце для градуировки, мг/дм^3;

$\sigma_{R_л}$ – 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: $\sigma_{R_д} = 0{,}84\sigma_R$, 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 нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9 МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

9.1 Избавление от мешающих влияний при определении ионов аммония в поверхностных пресных и сточных водах

9.1.1 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.

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

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

9.1.2 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. 8.2.11). 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 хлопь-

ев 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.

9.1.3 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 (по п.п. 8.2.15, 8.2.17).

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

9.1.5 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.10 "Выполнение измерений").

9.1.6 Летучие органические соединения, которые мешают определению аммиака в дистилляте, устраняют кипячением слабо подкисленной пробы (см. п.10 "Выполнение измерений").

9.1.7 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.10.2.3 "Выполнение измерений. Определение с перегонкой").

9.2 Избавление от мешающих влияний при определении ионов аммония в морской воде

Морские воды определяют без отгонки.

Определению мешает тонкая взвесь, образующаяся при взаимодействии реактива Несслера с катионами кальция и магния, присутствующими в морской воде в большом количестве. Для удержания магния и кальция в воде применяют сегнетову соль. Ее избыток не влияет на ход анализа. В случае появления взвеси при внесении рекомендуемых количеств раствора сегнетовой соли в пробу следует увеличить ее концентрацию или добавить цитрат натрия (лимоннокислый натрий).

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Определение ионов аммония в питьевой, поверхностной пресной и сточной воде

10.1.1 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.

10.1.2 Определение без перегонки

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 мин 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%-ого раствора едкого натра и по графику находят содержание ионов аммония.

10.1.3 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, гидроли-

зующиеся 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. 9.2.2. 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 вместимостью 500 см^3, замеряют 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. 10.1.2. При измерении оптической плотности используют кюветы толщиной слоя 1-5 см в зависимости от содержания ионов аммония в растворе.

10.2 Определение ионов аммония в морской воде

В цилиндр Несслера на 50 см^3 вливают 1,5 см^3 30% раствора сегнетовой соли и тщательно смачивают стенки цилиндра. Затем к этому раствору приливают 5 см^3 20% раствора едкого натра и оба раствора хорошо перемешивают. Отдельно в цилиндр Несслера наливают 50 см^3 испытуемой морской воды, добавляют 1,0 см^3 сегнетовой соли и тщательно перемешивают. Затем морскую воду с сегнетовой солью быстро приливают к содержимому первого цилиндра, т. е. к смеси сегнетовой соли с раствором едкого натра, и полученную смесь хорошо перемешивают.

Обязательно проводится «холостой опыт».

Внимание! Изменение порядка приливания реактивов ведет к появлению мутности. Необходимо строго соблюдать порядок работы.

В пробы добавляют 2 см^3 реактива Несслера, перемешивают и через 15 мин колориметрируют на спектрофотометре при длине волны 425 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм на фоне безаммиачной морской воды. Перед нахождением концентрации ионов аммония, из оптической плотности пробы вычитается оптическая плотность «холостого опыта».

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Содержание ионов аммония в питьевой, поверхностной пресной и сточной воде (мг/дм^3) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50 \cdot n}{V}, \qquad (2)$$

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).

11.2 Содержание ионов аммония в морской воде (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50}{V} \qquad (3)$$

где:

X – содержание ионов аммония, мг/дм^3;

C – концентрация ионов аммония, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

V – объем пробы, взятый для анализа, см^3.

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

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (4)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср} \qquad (5)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

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

11.4 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 повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Питьевая вода		
От 0,05 до 0,15 вкл.	34	42
Св. 0,15 до 1 вкл.	25	34
Св. 1 до 4 вкл.	20	28
Поверхностные пресные и сточные воды		
От 0,05 до 0,25 вкл.	42	50
Св. 0,25 до 2,5 вкл.	31	42
Св. 2,5 до 4 вкл.	25	34
Поверхностные морские воды		
От 0,05 до 0,25 вкл.	48	59
Св. 0,25 до 1 вкл.	39	48

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

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения X (мг/дм^3) в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

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

Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

X – результат анализа, полученный в точном соответствии с прописью методики;

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

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

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

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

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

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

13.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений 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:

$$K_к = | X'_{ср} - X_{ср} - C_д |, \qquad (6)$$

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 (5) п. 11.3;

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов аммония в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (5) п. 11.3;

$C_д$ – величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,X'_{ср}} + \Delta^2_{л,X_{ср}}}, \qquad (7)$$

где $\Delta_{л,X'_{ср}}$, $\Delta_{л,X_{ср}}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации анилина 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: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta_х$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (8)$$

При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_{ср} - C |, \qquad (9)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов аммония в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (5) п. 11.3;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л, \qquad (10)$$

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: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta_х$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (11)$$

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

003361

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.03.56 / 2010

Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в питьевых, поверхностных (в том числе морских) и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера,

наименование измеряемой величины; объекта и метода измерений

разработанная ФГУ «ФЦАО» (г. Москва), Филиал ФГУ «ЦЛАТИ по ДВФО»-«ЦЛАТИ по Приморскому краю»,

наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, по разработке методики выполнения измерений

теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией Л.И. Терентьев

Дата выдачи: 04.06.2010

Срок действия: ----------

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

МЕТРОН

Приложение к свидетельству № 223.1.01.03.56 / 2010
об аттестации методики выполнения измерений
массовой концентрации ионов аммония в питьевых, поверхностных (в том числе морских) и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R,%	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ± δ,%
Питьевая вода			
От 0,05 до 0,15 включ.	12	15	30
Св. 0,15 до 1 включ.	9	12	24
Св. 1 до 4 включ.	7	10	20
Поверхностные пресные и сточные воды			
От 0,05 до 0,25 включ.	15	18	36
Св.0,25 до 2,5 включ.	11	15	30
Св. 2,5 до 4 включ.	9	12	24
Поверхностные морские воды			
От 0,05 до 0,25 включ.	17	21	42
Св. 0,25 до 1 включ.	14	17	34

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Питьевая вода		
От 0,05 до 0,15 включ.	34	42
Св. 0,15 до 1 включ.	25	34
Св. 1 до 4 включ.	20	28
Поверхностные пресные и сточные воды		
От 0,05 до 0,25 включ.	42	50
Св.0,25 до 2,5 включ.	31	42
Св. 2,5 до 4 включ.	25	34
Поверхностные морские воды		
От 0,05 до 0,25 включ.	48	59
Св. 0,25 до 1 включ.	39	48

3 Контроль стабильности результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости и промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности, организуют и проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и РМГ 76-2004. Периодичность получения результатов контрольных процедур и формы их регистрации приводят в документах лаборатории, устанавливающих порядок и содержание работ по организации методов контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории.

Старший научный сотрудник лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» — О.В.Кочергина

gost.e-ecolog.ru

[1] Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата k = 2.