МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.486-2009

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АММИАКА И ИОНОВ АММОНИЯ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА

Ростов-на-Дону
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд хим. наук, Н.С. Тамбиева

3 СОГЛАСОВАН с НПО «Тайфун» 02.06.09 и УМЗА Росгидромета 08.07.09

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 08.07.09

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 141.24-2009 от 25.02.09.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.486-2009 от 14.07.09

7 ВЗАМЕН РД 52.24.486-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации аммиака и ионов аммония в водах фотометрическим методом с реактивом Несслера»

© Росгидромет, ГУ ГХИ,
2009

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Приписанные характеристики погрешности измерения 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 4
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 4
4.2 Реактивы и материалы 5
5 Метод измерения 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 7
7 Требования к квалификации операторов 7
8 Условия выполнения измерений 7
9 Отбор и хранение проб 8
10 Подготовка к выполнению измерений 8
10.1 Приготовление растворов и реактивов 8
10.2 Подготовка установки для отгонки аммиака 10
10.3 Приготовление градуировочных растворов 11
10.4 Установление градуировочной зависимости 11
10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики 13
11 Выполнение измерений 14
11.1 Выполнение измерений в диапазоне измерения концентраций аммонийного азота от 0,050 до 0,300 мг/дм^3 14
11.2 Выполнение измерений в диапазоне измерения концентраций аммонийного азота от 0,3 до 4,0 мг/дм^3 без отгонки 15
11.3 Выполнение измерений в диапазоне измерения концентраций аммонийного азота от 0,3 до 4,0 мг/дм^3 с отгонкой 15
11.4 Устранение мешающих влияний 16
12 Вычисление и оформление результатов измерений 17

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 20

13.1 Общие положения 20

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб 21

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 22

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 23

Приложение А (обязательное) Подготовка и регенерация колонки *с катионитом* 24

Приложение Б (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов хлорида аммония АР1-N-NH_4^+, АР2-N-NH_4^+, АР3-N-NH_4^+ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации аммонийного азота фотометрическим методом 26

Введение

Аммонийный азот в водах находится, главным образом, в растворенном состоянии в виде ионов аммония и недиссоциированных молекул NH_4OH, количественное соотношение которых имеет важное экологическое значение и определяется величиной pH и температурой воды. В то же время некоторая часть аммонийного азота может мигрировать в сорбированном состоянии на минеральных и органических взвесях, а также в виде различных комплексных соединений.

Присутствие в незагрязненных поверхностных водах ионов аммония связано, главным образом, с процессами биохимического разложения белковых веществ, мочевины, дезаминирования аминокислот. Естественными источниками аммиака служат прижизненные выделения гидробионтов. Кроме того, ионы аммония могут образовываться в результате анаэробных процессов восстановления нитратов и нитритов.

Источником антропогенного загрязнения водных объектов ионами аммония являются сточные воды многих отраслей промышленности, бытовые сточные воды, стоки с сельскохозяйственных угодий.

Сезонные колебания концентрации ионов аммония характеризуются обычно понижением весной и в начале лета, в период интенсивной фотосинтетической деятельности фитопланктона, и повышением в конце лета – начале осени при усилении процессов бактериального разложения органического вещества в периоды отмирания водных организмов, особенно в зонах их скопления: в придонном слое водоема, в слоях повышенной плотности фито- и бактериопланктона. В осенне-зимний период повышенное содержание ионов аммония связано с продолжающейся минерализацией органических веществ в условиях слабого потребления фитопланктоном и уменьшения скорости биохимического окисления из-за низких температур.

Аммонийные ионы в водной среде неустойчивы. В присутствии кислорода они легко подвергаются биохимическому и фотохимическому окислению до нитритов, затем до нитратов. По этой причине в малозагрязненных водных объектах обычно содержание аммонийного азота не превышает тысячных долей мг/дм^3, иногда повышаясь до сотых долей в осенне-зимний период. В некоторых водных объектах, содержащих значительное количество органического вещества, в конце длительного подледного периода при дефиците кислорода содержание аммонийного азота может возрастать до десятых долей мг/дм^3. Повышенное со-

держание ионов аммония указывает на ухудшение санитарного состояния водного объекта, причем, поскольку аммиак более токсичен, чем ионы аммония, опасность аммонийного азота для гидробионтов возрастает с повышением pH воды.

Увеличение концентрации аммонийного азота в весенне-летний период, как правило, является показателем свежего загрязнения.

Для водных объектов рыбохозяйственного значения предельно допустимая концентрация (ПДК) ионов аммония 0,4 мг/дм^3, аммиака - 0,04 мг/дм^3 по азоту; для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования ПДК в пересчете на азот равна 1,5 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АММИАКА И ИОНОВ АММОНИЯ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА

Дата введения - 2009-09-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации аммиака и ионов аммония в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,05 до 4,0 мг/дм^3 в пересчете на азот (далее – аммонийного азота) фотометрическим методом с предварительной отгонкой аммиака из воды.

1.2 Допускается выполнение измерений массовой концентрации аммонийного азота в диапазоне от 0,3 до 4,0 мг/дм^3 без предварительной отгонки в пробах очищенных сточных вод, а также в пробах поверхностных вод суши в случае аварийных ситуаций, сопровождающихся поступлением аммиака и ионов аммония в водные объекты.

1.3 При анализе проб воды с массовой концентрацией аммонийного азота, превышающей 4,0 мг/дм^3, допускается выполнение измерений после разбавления пробы безаммиачной водой таким образом, чтобы массовая концентрация аммонийного азота в разбавленной пробе находилась в пределах указанного выше диапазона измеряемых концентраций.

1.4 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ поверхностных вод суши и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

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

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

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

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

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

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, Б.3, Б.4.

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности P=0,95 (при выполнении измерений с предварительной отгонкой)

Диапазон измерений массовой концентрации аммонийного азота, X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,050 до 0,30 включ.	0,005	0,007	0,007	0,018
Св. 0,30 до 2,00 включ.	0,02 +0,01·X	0,03 +0,01·X	0,02	0,06 + 0,02·X
Св. 2,00 до 4,00 включ.	0,02 +0,01·X	0,03 +0,01·X	0,08	0,08 + 0,02·X

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности P=0,95 (при выполнении измерений без отгонки)

Диапазон измерений массовой концентрации аммонийного азота, X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,30 до 2,00 включ.	0,01	0,02	0,02	0,05
Св. 2,00 до 4,00 включ.	0,02	0,04	0,08	0,11

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией аммонийного азота свыше 4,00 мг/дм^3 после соответствующего разбавления границы погрешности измерения массовой концентрации аммонийного азота в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta=(\pm\Delta_1)\cdot\eta; \qquad (1)$$

где $\pm\Delta_1$ - показатель точности измерения массовой концентрации аммонийного азота в разбавленной пробе, рассчитанный по зависимости, приведенной в таблицах 1, 2;

η - степень разбавления исходной пробы.

Предел обнаружения аммонийного азота фотометрическим методом с реактивом Несслера с предварительной отгонкой из пробы объемом 150 см^3 составляет 0,03 мг/дм^3.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа, обеспечивающий измерение оптической плотности в диапазоне длин волн от 400 до 500 нм (КФК-3, КФК-2, СФ-46, СФ-56 и др.).

4.1.2 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

4.1.3 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

4.1.4 pH-метр или иономер любого типа (pH-150, pH-155, Экотест-2000, Анион-410 и др.) с комплектом электродов для измерения pH.

4.1.5 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов аммония ГСО 7259-96 (далее – ГСО).

4.1.6 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 $см^3$ - 7 шт.; 100 $см^3$ - 3 шт.; 500 $см^3$ - 1 шт.

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

4.1.8 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ - 2 шт.;10 $см^3$ - 2 шт.; 20 $см^3$ - 1 шт.; 25 $см^3$ - 1 шт.

4.1.9 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ - 1 шт.; 50 $см^3$ - 3 шт.; 100 $см^3$ - 2 шт.; 250 $см^3$ - 1 шт.; 1000 $см^3$ - 1 шт.

4.1.10 Колбы конические или плоскодонные Кн или П, исполнения 1 или 2, ХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 $см^3$ - 7 шт.; 500 $см^3$ - 1 шт.

4.1.11 Воронка лабораторная тип В, диаметр 36 мм по ГОСТ 25336-82 - 1 шт.

4.1.12 Установка для отгонки аммиака (колбы круглодонные термостойкие вместимостью 250 $см^3$, каплеуловители с отводом, холодильники с прямой трубкой и колбы плоскодонные вместимостью 100 $см^3$, алонж) по ГОСТ 25336-82 - 2 шт.

4.1.13 Стаканы тип В, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 $см^3$ - 3 шт.; 250 $см^3$ - 2 шт.;1000 $см^3$ - 1 шт.

4.1.14 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10, СВ-34/12 по ГОСТ 25336-82 - 3 шт.

4.1.15 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СН-60/14 по ГОСТ 25336-82 - 1 шт.

4.1.16 Колонка стеклянная с краном и пористой пластиной высотой 50-60 см, диаметром 2-4 см или бюретка с прямым краном вместимостью 50 $см^3$ по ГОСТ 29251-91 с прокладкой из стеклоткани или стекловаты - 1 шт.

4.1.17 Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82 - 1 шт.

4.1.18 Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 $дм^3$.

4.1.19 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 $дм^3$.

4.1.20 Палочка стеклянная.

4.1.21 Шпатель.

4.1.22 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

4.1.23 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.24 Плитки электрические с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83 или колбонагреватели.

4.1.25 Холодильник бытовой.

Примечание - Допускается использование других типов средств измерений, посуды оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Хлорид аммония NH_4Cl по ГОСТ 3773-72, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Реактив Несслера (калий тетраиодомеркурат в щелочном растворе) $K_2[HgI_4]\cdot KOH$ (NaOH) по ТУ 6-09-2089-77, ч.д.а., или калий иодистый (KI) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а., и ртуть (II) иодид HgI_2 по ТУ 6-09-02-374-85, ч.

4.2.3 Калий-натрий виннокислый 4-водный $KNaC4H_4O_6\cdot 4H_2O$ (сегнетова соль, тартрат калия-натрия) по ГОСТ 5845-79, ч.д.а.

4.2.4 Калий фосфорнокислый однозамещенный (дигидрофосфат калия) KH_2PO_4 по ГОСТ 4198-75, ч.д.а., или натрий фосфорнокислый однозамещенный 2-водный (дигидрофосфат натрия) $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ по ГОСТ 245-76, ч.д.а.

4.2.5 Калий фосфорнокислый двузамещенный 3-водный (гидрофосфат калия) $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ по ГОСТ 2493-75, ч.д.а., или натрий фосфорнокислый двузамещенный (гидрофосфат натрия) Na_2HPO_4 по ГОСТ 11773-76, ч.д.а.

4.2.6 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.7 Серная кислота H_2SO_4 по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

4.2.8 Соляная кислота HCl по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

4.2.9 Натрий серноватистокислый 5-водный (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068-86, ч.д.а.

4.2.10 Цинк сернокислый 7-водный (сульфат цинка) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ по ГОСТ 4174-77, ч.д.а., или цинк хлористый (хлорид цинка) $ZnCl_2$ по ГОСТ 4529-78, ч.д.а.

4.2.11 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.

4.2.12 Катионит сильнокислотный КУ-2-8-чС по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

4.2.13 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.14 Вода безаммиачная (п.10.1.14)

4.2.15 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.16 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.17 Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.

Примечание - Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации аммонийного азота основано на взаимодействии аммиака в щелочной растворе с раствором тетраиодмеркурата калия. В результате образуется иодид

меркураммония $NH_2Hg_2I_3$, окрашивающий раствор в цвет от желтого до красно-бурого в зависимости от концентрации аммонийного азота. Спектр поглощения полученного соединения не имеет выраженного максимума, поэтому измерение оптической плотности можно проводить в диапазоне длин волн от 400 до 440 нм в зависимости от используемого варианта методики.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации аммонийного азота в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 1,2, 3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Вредные вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

6.5 Оператор, выполняющий измерения, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с солями ртути.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, освоившие методику.

8 Условия выполнения измерений

8.1 При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);

- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

8.2 В помещении, где выполняют измерения массовой концентрации аммонийного азота, запрещается проводить работы, связанные с применением аммиака и щелочных растворов солей аммония.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации аммонийного азота производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Пробы помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой. Если анализ не может быть произведен в день отбора пробы, ее консервируют прибавлением 1 $см^3$ раствора серной кислоты 1:1 на 1 $дм^3$ воды и хранят в холодильнике 3-4 дня. Для более длительного хранения необходимо замораживание пробы.

Перед выполнением измерений (консервацией) пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный двукратным кипячением в безаммиачной воде. Чистые фильтры хранят в плотно закрытом бюксе. Фильтрование проб следует проводить под давлением (продавливанием пробы через фильтр), поскольку при фильтровании под вакуумом возможны потери аммиака за счет улетучивания, особенно если pH пробы выше 7,5. При отсутствии мембранных фильтров или установок для фильтрования под давлением, допустимо использовать бумажные фильтры «синяя лента», промытые 1 % -ным раствором соляной кислоты, а затем безаммиачной водой. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Реактив Несслера (щелочной раствор тетраиодмеркурата калия)

Раствор готовят в том случае, когда отсутствует готовый реактив. Для этого 40 г KI и 57,5 г HgI_2 растворяют в 250 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают, приливают 250 $см^3$ раствора NaOH, 6 моль/$дм^3$, и отстаивают в течение нескольких дней в темноте. Затем декантируют прозрачный раствор в темную склянку. Реактив устойчив длительное время, выпадение осадка не портит реактива.

10.1.2 Раствор сегнетовой соли (тартрата калия-натрия)

Растворяют 50 г сегентовой соли в 50 $см^3$ дистиллированной воды при нагревании, фильтруют через бумажный фильтр «белая лента», добавляют 50 $см^3$ 10 %-ного раствора NaOH и кипятят 30 мин для удаления следов аммиака; объем раствора доводят до 100 $см^3$. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде.

10.1.3 Раствор гидроксида натрия, 10 %-ный

Растворяют 10 г NaOH в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

10.1.4 Раствор гидроксида натрия, 6 моль/$дм^3$

Растворяют 60 г NaOH в 250 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

10.1.5 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/$дм^3$

Растворяют 40 г NaOH в 1 $дм^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

10.1.6 Фосфатный буферный раствор, pH 7,4-7,6

В стакане вместимостью 1000 $см^3$ растворяют 10 г KH_2PO_4 и 98 г $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ в 900 $см^3$ безаммиачной воды. Доводят pH до 7,4-7,6 по pH-метру, добавляя KH_2PO_4 (при pH выше 7,6) или $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ (при pH ниже 7,4), а затем кипятят раствор в течение 30 мин. После охлаждения буферный раствор разбавляют безаммиачной водой до 1,0 $дм^3$ (после кипячения pH не корректируют). Хранят в холодильнике не более двух месяцев. При отсутствии калийных солей допустима замена их на эквивалентное количество натриевых солей.

10.1.7 Раствор тиосульфата натрия, 0,1 моль/$дм^3$

Растворяют 2,5 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в 100 $см^3$ безаммиачной воды. Раствор хранят не более месяца.

10.1.8 Раствор соли цинка

Растворяют 21 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ или 10 г $ZnCl_2$ в 90 $см^3$ безаммиачной воды. Раствор устойчив при хранении в герметично закрытой посуде.

10.1.9 Раствор серной кислоты, 0,1 моль/дм^3

Приливают 1,4 см^3 концентрированной серной кислоты к 250 см^3 безаммиачной воды и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в герметично закрытой посуде.

10.1.10 Раствор серной кислоты, 1:1

В стакан вместимостью 250 см^3 помешают 50 см^3 безаммиачной воды и при непрерывном перемешивании приливают к ней 50 см^3 концентрированной серной кислоты. Хранят в плотно закрытой склянке.

10.1.11 Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм^3

Растворяют 84 см^3 концентрированной соляной кислоты в 916 см^3 дистиллированной воды. Раствор устойчив.

10.1.12 Раствор соляной кислоты, 1 %-ный

Смешивают 5 см^3 соляной кислоты с 200 см^3 безаммиачной воды. Используют для очистки фильтров.

10.1.13 Подготовка колонки с катионитом в Н-форме

Подготовка и регенерация колонки с катионитом приведены в приложении А.

10.1.14 Получение безаммиачной воды

Дистиллированную воду пропускают через колонку, заполненную сильнокислым катионитом в Н-форме, со скоростью 1-2 капли в секунду. Первые 100-150 см^3 воды, прошедшей через колонку, отбрасывают. Хранят безаммиачную воду в плотно закрытой стеклянной посуде не более трех дней.

10.2 Подготовка установки для отгонки аммиака

Перед началом работы установку для отгонки аммиака (перегонную колбу, каплеуловитель, холодильник и аллонж, удлиненный стеклянной, полипропиленовой или тефлоновой трубкой) промывают дистиллированной, а затем безаммиачной водой. В перегонную колбу наливают 100 см^3 безаммиачной воды, добавляют 20 см^3 буферного раствора и кипятильные камешки или кипелки (в качестве кипятильных камешков наиболее удобно использовать кусочки пористого стеклянного фильтра). Нагревают перегонную колбу на электроплитке или в колбонагревателе и отгоняют в колбу-приемник примерно 90 см^3 дистиллята для промывания (пропаривания) установки. После промывания установка готова к выполнению холостого опыта.

При сборке установки все шлифы должны тщательно смачиваться безаммиачной водой и плотно прилегать друг к другу.

В течение рабочего дня после каждой отгонки установку промывают безаммиачной водой.

10.3 Приготовление градуировочных растворов

10.3.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с содержанием ионов аммония 1,00 мг/см^3 (0, 777 мг/см^3 аммонийного азота).

10.3.2 Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. Отбирают 3,20 см^3 образца с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Доводят объем в колбе до метки безаммиачной водой и перемешивают. Массовая концентрация аммонийного азота в градуировочном растворе № 1 составляет 24,9 мг/дм^3 (если концентрация ионов аммония в ГСО не равна точно 1,00 мг/см^3, рассчитывают массовую концентрацию аммонийного азота в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца). Раствор хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике не более двух недель.

10.3.3 Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 20,0 см^3 градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки безаммиачной водой. Массовая концентрация аммонийного азота в градуировочном растворе № 2 составляет 4,98 мг/дм^3. Раствор хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике не более трех дней.

10.3.4 При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочных растворов использовать аттестованные растворы аммонийного азота, приготовленные из хлорида аммония. Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложении Б.

10.4 Установление градуировочной зависимости

10.4.1 Установление градуировочной зависимости в диапазоне измерения концентраций аммонийного азота от 0,05 до 0,30 мг/дм^3

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ с помощью градуированных пипеток вместимостью 1 и 5 $см^3$ приливают 0; 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 $см^3$ градуировочного раствора № 2 и доводят безаммиачной водой до метки. Полученные растворы соответствуют массовым концентрациям аммонийного азота 0; 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30 $мг/дм^3$. Растворы полностью переносят в сухие конические колбы вместимостью 100 $см^3$. Во все растворы (в том числе в холостые) приливают еще по 1,0 $см^3$ градуировочного раствора № 2 и тщательно перемешивают.

Далее выполняют измерения в соответствии с 11.1.2. Среднюю оптическую плотность двух холостых опытов (образцы с нулевой концентрацией аммонийного азота) вычитают из оптической плотности проб.

Градуировочную зависимость оптической плотности от массовой концентрации аммонийного азота в растворе рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при использовании нового реактива Несслера, а также при замене измерительного прибора.

10.4.2 Установление градуировочной зависимости в диапазоне от 0,3 до 4,0 $мг/дм^3$

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ с помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 5 и 10 $см^3$ приливают 0; 0,6; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1 и доводят безаммиачной водой до метки. Полученные растворы соответствуют массовым концентрациям аммонийного азота 0; 0,3; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 $мг/дм^3$. Растворы полностью переносят в сухие конические колбы вместимостью 100 $см^3$. Далее выполняют измерения в соответствии с 11.2.1. Оптическую плотность холостого опыта (образец с нулевой концентрацией аммонийного азота) вычитают из оптической плотности проб.

Градуировочную зависимость оптической плотности от массовой концентрации аммонийного азота в растворе рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при использовании нового реактива Несслера, а также при замене измерительного прибора.

10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.5.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже, чем один раз в неделю. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 10.4 (не менее трех для каждой градуировочной зависимости).

Допускается проводить контроль стабильности градуировочной характеристики для одного диапазона измерений, если второй диапазон не будет использован для расчета результатов измерений в серии проб воды, полученных в течение контролируемого периода. Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующих условий:

$$| X - C_r | \le \sigma_R , \qquad (2)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации аммонийного азота в образце, мг/дм^3;

C_r – приписанное значение массовой концентрации аммонийного азота в образце, мг/дм^3;

σ_R – значение показателя воспроизводимости для концентрации C_r, мг/дм^3 (см. таблицу 1).

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (2), устанавливают новую градировочную зависимость.

10.5.2 При выполнении условия (2) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации аммонийного азота в образцах. Эта разность должна иметь как положительные, так и отрицательные значения, если же все значения имеют один знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

11 Выполнение измерений

11.1 Выполнение измерений в диапазоне измерения концентраций аммонийного азота от 0,050 до 0,300 мг/дм^3

11.1.1 Помещают 150 см^3 анализируемой воды в перегонную колбу, добавляют 30 см^3 фосфатного буферного раствора и кипятильные камешки. Соединяют элементы установки и отгоняют пробу в плоскодонную колбу-приемник вместимостью 100 см^3, содержащую 5 см^3 раствора серной кислоты, 0,1 моль/дм^3, до объема примерно 90 см^3 (на колбе должна быть сделана соответствующая метка). Если проба была законсервирована серной кислотой, ее следует предварительно нейтрализовать до pH 7-8 по универсальной индикаторной бумаге с помощью раствора NaOH, 6 моль/дм^3.

При отгонке выходной отросток аллонжа (или холодильника при использовании вертикальной установки с каплеуловителем КО-14/23-100) должен быть погружен в раствор серной кислоты. При необходимости его можно удлинить с помощью стеклянной трубки, пристыкованной к аллонжу или холодильнику коротким отрезком резиновой трубки, или с помощью полипропиленовой (тефлоновой) трубки. По мере увеличения объема отгона колбу-приемник следует опускать, так, чтобы отросток аллонжа бы погружен в жидкость на 1-1,5 см.

11.1.2 После отгонки пробу из колбы-приемника переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, промывают трубку холодильника и колбу-приемник небольшим количеством безаммиачной воды и присоединяют промывную воду к пробе. Доводят раствор в колбе до метки безаммиачной водой и перемешивают. Далее отбирают 50 см^3 отгона в сухую коническую колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 1,0 см^3 градуировочного раствора № 2, перемешивают, приливают 1 см^3 раствора сегнетовой соли, перемешивают, затем добавляют 1 см^3 реактива Несслера и опять хорошо перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 400-405 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно дистиллированной воды.

11.1.3 Перед анализом проб аналогичным образом выполняют измерения двух холостых проб, в качестве которых используют 150 см^3 безаммиачной воды. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

11.2 Выполнение измерений в диапазоне измерения концентраций аммонийного азота от 0,3 до 4,0 мг/дм^3 без отгонки

11.2.1 Отмеряют цилиндром 50 см^3 отфильтрованной анализируемой воды, помещают ее в сухую коническую колбу вместимостью 100 см^3, приливают 1 см^3 раствора сегнетовой соли, перемешивают, затем добавляют 1 см^3 реактива Несслера и опять хорошо перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 440 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см относительно дистиллированной воды.

11.2.2 Если анализируемая вода была законсервирована серной кислотой, после добавления раствора сегнетовой соли следует добавить 2 капли раствора NaOH 6 моль/дм^3.

11.2.3 Одновременно с серией проб анализируемой воды проводят измерение оптической плотности холостой пробы, в качестве которой берут 50 см^3 безаммиачной воды. Оптическую плотность холостой пробы вычитают из оптической плотности анализируемых проб.

11.2.4 Если массовая концентрация аммонийного азота в анализируемой воде превышает 4,0 мг/дм^3, повторяют измерение, предварительно разбавив исходную пробу. Для этого отбирают пипеткой от 5 до 25 см^3 анализируемой воды, помещают ее в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят до метки безаммиачной водой и перемешивают. Концентрация аммонийного азота в разбавленной пробе должна находиться в пределах от 1 до 4 мг/дм^3.

11.3 Выполнение измерений в диапазоне измерения концентраций аммонийного азота от 0,3 до 4,0 мг/дм^3 с отгонкой

11.3.1 Помещают 100 см^3 анализируемой воды в перегонную колбу, добавляют 20 см^3 фосфатного буферного раствора и кипятильные камешки. Соединяют элементы установки и отгоняют пробу в плоскодонную колбу-приемник вместимостью 100 см^3, содержащую 5 см^3 раствора серной кислоты, 0,1 моль/дм^3, до объема примерно 90 см^3 (на колбе должна быть сделана соответствующая метка). Если проба была законсервирована серной кислотой, ее следует предварительно нейтрализовать до pH 7-8 по универсальной индикаторной бумаге с помощью раствора NaOH, 6 моль/дм^3.

При отгонке выходной отросток аллонжа (или холодильника при использовании вертикальной установки с каплеуловителем КО-14/23-100) должен быть погружен в раствор серной кислоты. При необходимости его можно удлинить с помощью стеклянной трубки, пристыкованной к аллонжу или холодильнику коротким отрезком резиновой трубки, или с помощью полипропиленовой (тефлоновой) трубки. По мере увеличения объема отгона колбу-приемник следует опускать, так, чтобы отросток аллонжа бы погружен в жидкость на 1-1,5 см.

11.3.2 После отгонки пробу из колбы-приемника переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, промывают трубку холодильника и колбу-приемник небольшим количеством безаммиачной воды и присоединяют промывную воду к пробе. Доводят раствор в колбе до метки безаммиачной водой и перемешивают. Далее отбирают 50 $см^3$ отгона в сухую коническую колбу, приливают 1 $см^3$ раствора сегнетовой соли, перемешивают, затем добавляют 1 $см^3$ реактива Несслера и опять хорошо перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 440 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см относительно дистиллированной воды.

11.3.3 Холостой опыт выполняют аналогично, используя 100 $см^3$ безаммиачной воды.

11.4 Устранение мешающих влияний

11.4.1 Выполнению измерений мешают компоненты, обусловливающие жесткость воды, железо, сульфиды, активный хлор, мутность и цветность воды, амины, хлорамины, альдегиды, спирты и некоторые другие органические соединения, реагирующие с реактивом Несслера.

11.4.2 Мешающее влияние активного хлора устраняется добавлением эквивалентного количества раствора тиосульфата натрия. Влияние кальция и магния (жесткости) в значительной степени устраняется добавлением раствора сегнетовой соли, однако при высокой жесткости использование комплексообразователя не является достаточно эффективным. Мутность удаляют фильтрованием.

11.4.3 Для устранения влияния сульфидов и железа при выполнении измерений без отгонки к 100 $см^3$ нейтральной или слабоще

пробы приливают 1 $см^3$ раствора соли цинка, перемешивают, а затем фильтруют через бумажный фильтр, промытый 1 %-ной соляной кислотой, а затем безаммиачной водой. Первую порцию фильтрата отбрасывают. Холостой опыт в таких случаях выполняют также с добавлением соли цинка и фильтрованием для учета возможного загрязнения реактивов аммиаком.

11.4.4 При выполнении измерений массовой концентрации аммонийного азота в окрашенных водах без отгонки вводят поправку на цветность. Для этого к другой порции анализируемой воды добавляют все реактивы кроме реактива Несслера, вместо которого приливают 1 $см^3$ 10 %-ного раствора NaOH. Оптическую плотность полученного раствора вычитают из оптической плотности пробы.

11.4.5 Наиболее надежным способом устранения мешающих влияний неорганических компонентов, цветности, мутности и нелетучих органических веществ является отгонка аммиака из слабощелочного раствора, однако при этом не удается устранить влияние аминов, хлораминов, альдегидов и других, отгоняющихся с паром, соединений. В случае присутствия перечисленных веществ, следует использовать другую методику определения аммонийного азота. Для устранения влияния сульфидов перед отгонкой к пробе приливают 1 $см^3$ раствора соли цинка. Холостой опыт также выполняют с добавлением раствора соли цинка.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Вычисляют значение оптической плотности A_x, соответствующее концентрации аммонийного азота в анализируемой пробе по формуле

$$A_x = A - A_1 - A_2, \qquad (3)$$

где A – значение оптической плотности анализируемой пробы воды, полученное в ходе выполнения измерений;

A_1 – значение собственной оптической плотности пробы (при выполнении измерений без отгонки);

A_2 – значение оптической плотности холостой пробы.

12.2 По соответствующей градуировочной зависимости находят массовую концентрацию аммонийного азота $X_г$, мг/дм^3, отвечающую полученному значению оптической плотности A_x.

12.3 При выполнении измерений в диапазоне от 0,05 до 0,3 мг/дм^3 включительно массовую концентрацию аммонийного азота в исходной пробе воды X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{X_г \cdot 100}{150}, \quad (4)$$

12.4 При выполнении измерений в диапазоне концентраций свыше 4,0 мг/дм^3 массовую концентрацию аммонийного азота в исходной пробе воды X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = X_г \cdot \eta, \quad (5)$$

12.5 Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P = 0{,}95), \quad (6)$$

где $\pm\Delta$ - границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации аммонийного азота, мг/дм^3 (см. таблицу 1).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности. Последние не должны содержать более двух значащих цифр.

12.6 Допустимо представлять результат в виде:

$$X \pm \Delta_л \ (P = 0{,}95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \quad (7)$$

где $\pm \Delta_л$ – границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм^3.

12.7 Массовую концентрацию свободного аммиака в пересчете на азот (далее – азота аммиака) рассчитывают, исходя из суммарного содержания аммонийного азота, температуры и pH воды с помощью таблицы 3. Для промежуточных значений pH и температуры мольную долю азота аммиака Д находят методом линейной интерполяции. Приведенные в таблице 3 значения используют для расчета

концентрации азота аммиака в диапазоне минерализации от 0 до 1,0 г/дм^3. Если минерализация анализируемой пробы воды превышает 1 г/дм^3, полученное значение массовой концентрации азота аммиака следует умножить на коэффициент 0,9.

12.8 Массовую концентрацию азота аммиака X_{NH_3}, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X_{NH_3} = X \cdot Д, \qquad (8)$$

где Д – мольная доля азота аммиака в общем содержании аммонийного азота.

Таблица 3 – Мольная доля азота аммиака в общем содержании аммонийного азота в воде в зависимости от pH и температуры при минерализации 0,5 г/дм^3

pH	Мольная доля азота аммиака при температуре, °С						
	0	5	10	15	20	25	30
6,0	0,0001	0,0002	0,0002	0,0003	0,0004	0,0005	0,0006
6,5	0,0004	0,0006	0,0008	0,0010	0,0013	0,0016	0,0020
7,0	0,0013	0,0018	0,0024	0,0031	0,0040	0,0051	0,0064
7,5	0,0041	0,0056	0,0075	0,0098	0,0126	0,0160	0,0200
8,0	0,0130	0,0176	0,0233	0,0303	0,0388	0,0488	0,0605
8,2	0,0204	0,0275	0,0364	0,0472	0,0600	0,0751	0,0926
8,4	0,0320	0,0430	0,0565	0,0728	0,0920	0,114	0,139
8,6	0,0498	0,0665	0,0868	0,111	0,138	0,170	0,204
8,8	0,0768	0,102	0,131	0,165	0,203	0,245	0,289
9,0	0,116	0,152	0,193	0,238	0,287	0,339	0,392
9,2	0,172	0,221	0,274	0,331	0,390	0,448	0,505
9,4	0,248	0,310	0,375	0,440	0,503	0,563	0,618
9,6	0,344	0,416	0,487	0,544	0,616	0,671	0,719
9,8	0,454	0,531	0,602	0,664	0,718	0,764	0,803
10,0	0,568	0,641	0,705	0,758	0,801	0,837	0,866
10,5	0,806	0,850	0,883	0,908	0,927	0,942	0,953
11,0	0,929	0,947	0,960	0,969	0,976	0,981	0,985

12.9 Результат расчета массовой концентрации азота аммиака в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$X_{NH_3} \pm \Delta_{NH_3},\ мг/дм^3 \quad (P = 0,95), \qquad (9)$$

где $\pm\Delta_{NH_3}$ - границы характеристик погрешности расчета массовой концентрации азота аммиака, мг/дм^3.

12.10 Погрешность расчета массовой концентрации азота аммиака Δ_{NH_3}, мг/дм^3, находят по формуле

$$\Delta_{NH_3} = X_{NH_3} \cdot \sqrt{(\frac{\Delta}{X})^2 + \delta_{pH}{}^2}\ , \qquad (10)$$

где δ_{pH} – погрешность расчета массовой концентрации азота аммиака, обусловленная погрешностью измерения pH; δ_{pH} принимает значения:

- 0,21 при pH от 6 до 8,2 включительно;
- (1,1-0,11·pH) при pH от 8,3 до 10,0 включительно;
- 0,03 при pH свыше 10,0.

12.11 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности).

13.1.2 Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

13.2.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация аммонийного азота в рабочей пробе составляет 0,6 мг/дм^3 и более. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно 13.3. Для введения добавок используют ГСО или аттестованный раствор аммонийного азота (приложение Б).

13.2.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.2.3 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = X'' + (\eta - 1) \cdot X' - X - C, \qquad (11)$$

где X'' - результат контрольного измерения массовой концентрации азота аммиака в пробе, разбавленной в η раз, с известной добавкой, мг/дм^3;

X' - результат контрольного измерения массовой концентрации азота аммиака в пробе, разбавленной в η раз, мг/дм^3;

С - концентрация добавки, мг/дм^3.

13.2.4 Норматив контроля К, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta^2_{лX''} + (\eta - 1)^2 \cdot \Delta^2_{лX'} + \Delta^2_{лX}}, \qquad (12)$$

где $\Delta_{лX''}$ ($\Delta_{лX'}$ и $\Delta_{лX}$) – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации аммонийного азота в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лX'}=0{,}84\cdot\Delta_{X'}$ и $\Delta_{лX}=0{,}84\cdot\Delta_{X}$.

13.2.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \le K, \qquad (13)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (13) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (13), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.3.1 оперативный Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля К.

13.3.2 Результат контрольной процедуры $K_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_к = |X' - X - C|, \qquad (14)$$

13.3.3 Норматив контроля погрешности К, мг/дм^3 рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{лX'}^2 + \Delta_{лX}^2}, \qquad (15)$$

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лX'}=0{,}84\Delta_{X'}$ и $\Delta_{лX}=0{,}84\cdot\Delta_{X}$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (16)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (16) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (16), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R. \qquad (17)$$

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725 - 6 или МИ 2881.

14.3 Проверку приемлемости проводят при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(обязательное)

Подготовка и регенерация колонки с катионитом

50-60 г сухого катионита замачивают на 1-2 сут в насыщенном растворе хлорида натрия в дистиллированной воде (70 г хлорида натрия растворяют в 200 $см^3$ воды). Через 1-2 сут сливают раствор хлорида, промывают катионит 2-3 раза дистиллированной водой и переносят его в колонку вместе с водой так, чтобы не образовалось воздушных пузырьков. Предварительно в колонку приливают немного дистиллированной воды. Избыток воды при заполнении колонки периодически сливают через кран. После заполнения пропускают через колонку с катионитом последовательно по 100 $см^3$ раствора соляной кислоты 1 моль/$дм^3$, дистиллированной воды и раствора гидроксида натрия 1 моль/$дм^3$ со скоростью 1-2 капли в секунду, повторяя процедуру 8-10 раз. Заканчивают обработку смолы пропусканием 100 $см^3$ раствора соляной кислоты. Промывают колонку дистиллированной водой до pH 6 по универсальной индикаторной бумаге, пропуская воду с максимально возможной скоростью. Колонка с катионитом пригодна к работе длительное время. В перерыве между использованием колонку хранят герметично закрытой. Катионит должен постоянно находиться под слоем воды.

При ухудшении качества безаммиачной воды колонку регенерируют, пропуская 100 $см^3$ раствора соляной кислоты 1 моль/$дм^3$ и промывая дистиллированной водой.

Катионит (как сухой, так и влажный) со временем стареет и теряет ионообменные свойства. Для проверки пригодности катионита готовят раствор хлорида натрия с молярной концентрацией 0,010 моль/$дм^3$, для чего взвешивают на аналитических весах 0,0585 г хлорида натрия и растворяют его в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$. Через колонку после первоначальной подготовки или после регенерации пропускают 100 $см^3$ дистиллированной воды со скоростью 1-2 капли в секунду. Первые 50-60 $см^3$ воды, прошедшей через колонку отбрасывают, следующую порцию объемом 30-40 $см^3$ собирают в стакан вместимостью 50 $см^3$ и измеряют pH катионированной воды. После этого пропускают с той же скоростью приготовленный раствор хлорида натрия, первые

50-60 $см^3$ раствора, прошедшие через колонку отбрасывают, а следующую порцию собирают в стакан и также измеряют pH. За счет замещения ионов натрия в растворе при пропускании через катионит на ионы водорода, pH раствора понижается по сравнению с катионированной дистиллированной водой. Если качество катионита удовлетворительное, разница в величине pH должна составлять 2,5 - 3 единицы.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов хлорида аммония АР1-N-NH_4^+, АР2-N-NH_4^+, АР3-N-NH_4^+ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации аммонийного азота фотометрическим методом

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов хлорида аммония, предназначенных для установления градуировочных зависимостей и контроля точности результатов измерений массовой концентрации аммонийного азота в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1 - Метрологические характеристики аттестованных растворов хлорида аммония

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1-N-H_4^+	АР2-N-H_4^+	АР3-N-H_4^+
Аттестованное значение массовой концентрации аммонийного азота, мг/дм^3	500,0	25,00	5,00
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации аммонийного азота (P=0,95), мг/дм^3	2,6	0,20	0,04

Б.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Б.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Б.3.2 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью:
500 $см^3$ - 1 шт.; 100 $см^3$ - 2 шт.

Б.3.3. Пипетки с одной отметкой не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29169-91
вместимостью: 5 $см^3$ - 1 шт.; 20 $см^3$ - 1 шт.

Б.3.4 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ 19/9 по ГОСТ 25336-82.

Б.3.5 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Б.3.6 Шпатель.

Б.3.7 Эксикатор с безводным хлоридом кальция.

Б.3.8 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Б.3.9 Катионит сильнокислотный КУ-2-8-чС по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам в H^+-форме.

Б.4 Исходные компоненты аттестованного раствора

Б.4.1 Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, х.ч. с содержанием основного вещества NH_4Cl в препарате не менее 99,5 %.

Б.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Б.4.3 Вода катионированная (вода безаммиачная) – дистиллированная вода, пропущенная через колонку с катионитом в H^+-форме.

Б.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

Б.5.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-N-NH_4^+

Взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,9620 г NH_4Cl, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 105-110 °С в течение 1 ч и охлажденного до комнатной температуры в эксикаторе. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в безаммиачной воде, доводят объём раствора до метки и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию аммонийного азота 500 $мг/дм^3$.

Б.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-N-NH_4^+

Пипеткой с одной отметкой отбирают 5 $см^3$ раствора АР1-N-NH_4^+, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки безаммиачной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию аммонийного азота 25,0 $мг/дм^3$.

Б.5.3 Приготовление аттестованного раствора АР3-N-NH_4^+

Пипеткой с одной отметкой отбирают 20 $см^3$ раствора АР2-N-NH_4^+, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки катионированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию аммонийного азота 5,00 $мг/дм^3$.

Б.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Б.6.1 Аттестованное значение массовой концентрации аммонийного азота в растворе АР1-N-NH_4^+ C_1, $мг/дм^3$, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 14{,}01 \cdot 1000}{V \cdot 53{,}94}, \qquad (Б.1)$$

где m - масса навески хлорида аммония, г;

14,01 - молярная масса азота, г/моль;

V - вместимость мерной колбы, $см^3$;

53,94 - молярная масса хлорида аммония, г/моль.

Б.6.2 Аттестованное значение массовой концентрации аммонийного азота в растворе АР2-N-NH_4^+ C_2, $мг/дм^3$, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1}{50}. \qquad (Б.2)$$

Б.6.3 Аттестованное значение массовой концентрации аммонийного азота в растворе АР3-N-NH_4^+ C_3, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2}{10}. \qquad (Б.3)$$

Б.6.4 Расчет значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-N-NH_4^+ Δ_1, мг/дм^3, с массовой концентрацией аммонийного азота 500 мг/дм^3 выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta_m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}, \qquad (Б.4)$$

где Δ_μ - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ;

μ - массовая доля основного вещества (NH_4Cl) в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч.;

Δ_m - погрешность взвешивания, г;

Δ_V - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-N-NH_4^+ равен:

$$\Delta_1 = 500 \cdot \sqrt{(\frac{0,5}{100})^2 + (\frac{0,0002}{0,962})^2 + (\frac{0,50}{500})^2} = 2,6 \text{ мг/дм}^3 .$$

Б.6.5 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованных растворов АР2-N-NH_4^+ и АР3-N-NH_4^+ Δ_2 и Δ_3, мг/дм^3, соответственно, выполняют по формуле

$$\Delta_i = C_i \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_k}{C_k})^2 + (\frac{\Delta_{V1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_{Vi}}{V_i})^2}, \qquad (Б.5)$$

где C_i - приписанное растворам АР2-N-NH_4^+ и АР3-N-NH_4^+ i-тое значение (i=2,3) массовой концентрации аммонийного азота, мг/дм^3;

Δ_k - предел возможного значения погрешности приготовления раствора с массовой концентрацией аммонийного азота C_k;

C_k - k-тое (k=1,2) значение массовой концентрации аммонийного азота, приписанное раствору, используемому для приготовления раствора АР2-N-NH_4^+ или АР3-N-NH_4^+, мг/дм^3;

Δ_{V1} - предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см^3.

V_1 - вместимость мерной колбы, см^3;

Δ_{V_i} - предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см^3;

V_i - номинальный объем раствора, отбираемого пипеткой, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-N-NH_4^+ равен:

$$\Delta_2 = 25{,}0 \cdot \sqrt{(\frac{2{,}6}{500})^2 + (\frac{0{,}2}{100})^2 + (\frac{0{,}03}{5})^2} = 0{,}20 \text{ мг/дм}^3.$$

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-N-NH_4^+ равен:

$$\Delta_3 = 5{,}0 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}20}{25})^2 + (\frac{0{,}2}{100})^2 + (\frac{0{,}06}{20})^2} = 0{,}044 \text{ мг/дм}^3.$$

Б.7 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

Б.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

Б.9 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации аммонийного азота, погрешности ее установления и даты приготовления.

Б.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-N-NH_4^+ хранят в герметично закрытой склянке не более трех мес. при комнатной температуре и до шести мес. в холодильнике.

Аттестованный раствор АР2-N-NH_4^+ хранят в герметично закрытой склянке не более пяти дней при комнатной температуре и до двух недель в холодильнике.

Аттестованный раствор АР3-N-NH_4^+ хранят в герметично закрытой склянке не более трех дней в холодильнике.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (8632) 22-44-70
Телефон (8632) 22-66-68

gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений **№ 141.24-2009**

Методика выполнения измерений массовой концентрации аммиака и ионов аммония в водах фотометрическим методом,

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт

и регламентированная РД 52.24.486-2009 Массовая концентрация аммиака и ионов аммония в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с реактивом Несслера

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации аммонийного азота, X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
Выполнение измерений с предварительной отгонкой				
От 0,050 до 0,30 включ.	0,005	0,007	0,007	0,018
Св. 0,30 до 2,00 включ.	0,02 +0,01·X	0,03 +0,01·X	0,02	0,06+0,02 ·X
Св. 2,00 до 4,00 включ.	0,02 +0,01·X	0,03 +0,01·X	0,08	0,08 +0,02·X
Выполнение измерений без отгонки				
От 0,30 до 2,00 включ.	0,01	0,02	0,02	0,05
Св. 2,00 до 4,00 включ.	0,02	0,04	0,08	0,11

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

Диапазон измерений массовой концентрации аммонийного азота, X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мг/дм^3
Выполнение измерений с предварительной отгонкой		
От 0,050 до 0,30 включ.	0,014	0,019
Св. 0,30 до 4,00 включ.	0,06 +0,03·X	0,08 +0,03·X
Выполнение измерений без отгонки		
От 0,30 до 2,00 включ.	0,03	0,06
Св. 2,00 до 4,00 включ.	0,06	0,11

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения 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).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.486-2009.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи 25.02.2009.



Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru