ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ



УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФГБУ «Федеральный
центр анализа и оценки техногенного
воздействия»
_____ А.Г.Кудрявцев
22 сентября 2017 г

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АММОНИЙ-ИОНОВ В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ВИДЕ ИНДОФЕНОЛОВОГО СИНЕГО

ПНД Ф 14.2:4.209-05

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(издание 2017 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика измерений аттестована Центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» Уральского отделения РАН (Аттестат аккредитации № RA.RU.310657 от 12.05.2015), рассмотрена и одобрена федеральным государственным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики введено в действие взамен ПНД Ф предыдущего издания и действует с 01 апреля 2018 года до выхода нового издания.

Методика зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений. Информация о методике представлена на сайтах gost.e-ecolog.ru в разделе «Сведения об аттестованных методиках (методах) измерений» и gost.e-ecolog.ru изделе «Методики анализа».

Заместитель директора ФГБУ «ФЦАО» А.Б. Сучков

Разработчик:

© ЗАО «РОСА», 2005
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, 7, стр. 35
Телефон: (495) 502-44-22, телефон/факс: (495) 439-52-13
http:// gost.e-ecolog.ru
e-mail: gost.e-ecolog.ru

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику измерений массовой концентрации аммоний-ионов фотометрическим методом. Методика распространяется на следующие объекты анализа: воды питьевые (в том числе расфасованные в емкости), воды природные (поверхностные и подземные, в том числе источники водоснабжения).

Примечание – Допускается применение методики для анализа вод бассейнов и аквапарков, талых вод, технических вод и атмосферных осадков (дождь, снег, град).

Диапазон измерений массовой концентрации аммоний-ионов составляет от 0,05 до 4,0 мг/дм^3. При массовой концентрации аммоний-ионов свыше 1 мг/дм^3 анализируемую пробу разбавляют.

Мешающее влияние взвешенных веществ устраняют фильтрованием пробы. Цветность пробы до 100 градусов не мешает определению аммоний-ионов.

Продолжительность анализа одной пробы – 1 час (без учета времени на приготовление растворов и установление градуировочных характеристик), серии из 10 проб – 1,5 часа.

Блок-схема проведения анализа приведена в приложении А.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 12.0.004-2015 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

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

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

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

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

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

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 22280-76 Реактивы. Натрий лимоннокислый 5,5-водный. Технические условия.

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

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

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

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

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб.

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

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

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

ГОСТ Р 56237-2014 Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах.

ГОСТ OIML R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

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

ТУ 6-09-4224-76 Натрий нитропруссидный, 2-водный.

ТУ 6-09-1678-95 Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты).

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

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R,%	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm\delta$, %
от 0,05 до 0,1 вкл.	10	14	28
св. 0,1 до 0,5 вкл.	8	12,5	25
св. 0,5 до 4,0 вкл.	4	5	10

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерений заключается в измерении оптической плотности раствора красителя индофенолового синего, образующегося в результате реакции взаимодействия ионов аммония с гипохлоритом натрия и салицилатом натрия в присутствии нитропруссида натрия, при длине волны 655 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 или 50 мм.

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, стандартные образцы.

5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

5.1.1 Весы лабораторные общего назначения специального или высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 300 г по ГОСТ OIML R 76-1 или по ГОСТ Р 53228.

5.1.2 Дозаторы лабораторные настольные (устанавливаемые на сосуд) и ручные, одноканальные с фиксированным или варьируемым объемом дозирования от 1 до 5 $см^3$, с погрешностью дозирования не более 1 % по ГОСТ 28311.

5.1.3 Спектрофотометр или фотоколориметр, обеспечивающий проведение измерений при длине волны 655 нм, снабженный кюветами с толщиной поглощающего слоя 10 и 50 мм.

5.1.4 Часы или таймер лабораторный любого типа.

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

5.1.6 Мешалка магнитная любого типа.

5.1.7 Холодильник бытовой любого типа, обеспечивающий хранение проб и растворов при температуре (2 – 10) °С.

5.2 Лабораторная посуда

5.2.1 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

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

5.2.3 Пипетки градуированные вместимостью 2 и 5 $см^3$ по ГОСТ 29227, 2 класс точности.

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

5.2.5 Стакан термостойкий вместимостью 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336.

5.2.6 Флаконы из темного стекла вместимостью 1000 $см^3$.

5.2.7 Цилиндры мерные вместимостью 50; 500 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

5.3 Реактивы и материалы

5.3.1 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты) (далее – вода дистиллированная). Дистиллированная вода проверяется на содержание аммоний-ионов в соответствии с п. 10.2.1.

5.3.2 Кислота серная, х.ч. по ГОСТ 4204.

5.3.3 Натрий гидроокись, ч.д.а. по ГОСТ 4328.

5.3.4 Натрий дихлоризоцианурат (дихлоризоциануровой кислоты натриевая соль), дигидрат $C_3Cl_2N_3NaO_3 \cdot 2H_2O$, например производства фирмы ACROS (содержание основного вещества не менее 99 %).

5.3.5 Натрий лимоннокислый трехзамещенный (цитрат натрия), 5,5-водный $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5,5H_2O$, ч.д.а. по ГОСТ 22280, или дигидрат $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$, например фирмы Panreac (содержание основного вещества не менее 99 %).

5.3.6 Натрий нитропруссидный, дигидрат $Na_2[Fe(NO)(CN)_5] \cdot 2H_2O$, ч.д.а., например по ТУ 6-09-4224.

5.3.7 Натрий салициловокислый (салицилат натрия) $C_6H_4(OH)COONa$, например фирмы Panreac (содержание основного вещества не менее 99 %).

5.3.8 Фильтры обеззоленные «синяя лента», например по ТУ 6-09-1678.

5.4 Стандартные образцы. Аттестованные растворы. Вещества гарантированной чистоты

Стандартный образец (СО) состава водного раствора ионов аммония с относительной погрешностью аттестованного значения массовой концентрации не более ± 2% при доверительной вероятности P = 0,95.

Примечания –

1 Допускается использование средств измерений утвержденных типов других производителей, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2 Допускается использование оборудования, материалов и реактивов с характеристиками, не хуже, чем у вышеуказанных, в том числе импортных.

6 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

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

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

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

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие среднее специальное или высшее образование химического профиля, владеющие техникой фотометрического метода анализа и изучившие правила эксплуатации используемого оборудования.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха	(20 – 28) °С
- относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

9.1 Отбор проб осуществляют в соответствии с ГОСТ 31861 и ГОСТ Р 56237. Пробы снега отбирают в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и переводят в талую воду при комнатной температуре. Отбор проб воды осуществляют в стеклянные или полиэтиленовые флаконы. Объём отбираемой пробы воды должен быть не менее 250 $см^3$.

9.2 Если определение проводят в день отбора, то пробу не консервируют. Если проба не будет проанализирована в тот же день, то её консервируют добавлением концентрированной серной кислоты из расчета 1 $см^3$ кислоты на 1 $дм^3$ пробы воды. Консервированная проба хранится не более трех суток при температуре (2 – 10) °С.

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

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

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

10.1 Подготовка прибора

Подготовку к работе спектрофотометра или фотоколориметра проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

10.2 Приготовление растворов

10.2.1 Контроль качества дистиллированной воды

Дистиллированная вода, используемая при выполнении анализа, не должна содержать аммоний-ионы. Контроль качества дистиллированной воды

проводят в соответствии с требованиями внутренних документов лаборатории, устанавливающих порядок и периодичность контроля. Для проверки качества дистиллированной воды к 40 $см^3$ воды добавляют реактивы, как описано в п. 11.2, и измеряют оптическую плотность полученного раствора относительно дистиллированной воды при длине волны 655 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм. Значение оптической плотности не должно превышать 0,2 ед. абс. Дистиллированную воду, отвечающую указанным требованиям, используют для приготовления растворов реактивов и для разбавления пробы.

Если оптическая плотность превышает указанное выше значение, то вода содержит аммоний-ионы и не пригодна для использования.

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

1 Ионообменный способ

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

2 Дистилляция

Добавляют (0,10 ± 0,01) $см^3$ концентрированной серной кислоты в (1000 ± 10) $см^3$ дистиллированной воды и перегоняют повторно в полностью стеклянном приборе. Удаляют первые 50 $см^3$ дистиллята, а затем собирают дистиллят в стеклянную колбу и закрывают стеклянной пробкой на шлифе. Добавляют приблизительно 10 г сильно кислой катионообменной смолы (в H^+ форме) на каждый литр собранного дистиллята.

10.2.2 Раствор дихлоризоцианурата натрия

В стеклянный термостойкий стакан вместимостью 1000 $см^3$ помещают (32,0 ± 0,1) г гидроксида натрия и растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Охлаждают раствор до комнатной температуры и добавляют к нему (2,00 ± 0,02) г дигидрата дихлоризоцианурата натрия. После полного растворения реактива раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Раствор хранят во флаконе из темного стекла не более 2 недель при комнатной температуре.

10.2.3 Раствор окрашивающего реактива

(130 ± 1) г салициловокислого натрия и (130 ± 1) г дигидрата цитрата натрия (или (158 ± 1) г цитрата натрия 5,5-водного) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и растворяют в (900 – 950) $см^3$ дистиллированной воды. В ту же колбу прибавляют (0,970 ± 0,005) г нитропруссида натрия и после полного его растворения доводят объём раствора дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Раствор хранят во флаконе из темного стекла не более 2 недель при комнатной температуре.

10.2.4 Основной раствор аммоний-ионов массовой концентрации 100 мг/дм^3

Основной раствор аммоний-ионов массовой концентрации 100 мг/дм^3 готовят из стандартного образца (СО) в соответствии с инструкцией по его применению. Срок хранения раствора – один месяц при температуре (2 – 10) °С.

10.2.5 Рабочий раствор аммоний-ионов (I) массовой концентрации 10 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 пипеткой вносят 10 см^3 основного раствора аммоний-ионов, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения раствора – 7 дней при температуре (2 – 10) °С.

10.2.6 Рабочий раствор аммоний-ионов (II) массовой концентрации 1 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 пипеткой вносят 10 см^3 рабочего раствора аммоний-ионов (I), доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

Примечание – Допускается готовить растворы меньшего или большего объема. Для этого все реактивы следует брать в пропорционально меньших или больших количествах и объемах, используя при этом соответствующую мерную посуду.

10.3 Установление градуировочной характеристики

МЕТОД А. Для установления градуировочной характеристики в мерные колбы вместимостью 50 см^3 помещают (20 – 25) см^3 дистиллированной воды и вносят 2,00 – 2,50 – 4,00 – 5,00 – 10,0 см^3 рабочего раствора аммоний-ионов (II) массовой концентрации 1 мг/дм^3.

МЕТОД Б. Для установления градуировочной характеристики в мерные колбы вместимостью 50 см^3 помещают (20 – 25) см^3 дистиллированной воды и вносят 1,00 – 2,00 – 2,50 – 4,00 – 5,00 см^3 рабочего раствора аммоний-ионов (I) массовой концентрации 10 мг/дм^3.

Далее (для методов А и Б) в каждую мерную колбу с градуировочными растворами добавляют 4,0 см^3 раствора окрашивающего реактива, содержимое колбы перемешивают, затем добавляют 4,0 см^3 раствора дихлоризоцианурата натрия и снова перемешивают. Объёмы растворов доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Растворы для установления градуировочной характеристики используют свежеприготовленными.

Массовые концентрации ионов аммония в приготовленных градуировочных растворах равны соответственно:

по методу А — 0,04 – 0,05 – 0,08 – 0,10 – 0,20 мг/дм^3

по методу Б — 0,20 – 0,40 – 0,50 – 0,80 – 1,0 мг/дм^3.

Не ранее чем через 30 минут после добавления реактивов измеряют оптическую плотность градуировочных растворов относительно холостой пробы при длине волны 655 нм:

по методу А в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм;

по методу Б в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

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

По результатам измерений строят градуировочный график зависимости значения оптической плотности (ед. абс.) от массовой концентрации аммоний-ионов (мг/дм^3) и, если позволяют возможности спектрофотометра, сохраняют данные о градуировочной характеристике в памяти прибора.

Градуировочную характеристику устанавливают заново при смене партии любого из реактивов, после ремонта спектрофотометра (фотоколориметра), но не реже одного раза в три месяца.

Примечание – При необходимости допускается установление одной градуировочной характеристики в расширенном диапазоне массовых концентраций аммоний-ионов от 0,04 до 1,0 мг/дм^3. В этом случае для измерения оптической плотности используют кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят с каждой серией проб по одному градуировочному раствору. Градуировочную характеристику считают стабильной, если полученное значение массовой концентрации градуировочного раствора отличается от аттестованного значения не более чем на 10%.

Если условие стабильности не выполняется, необходимо выполнить повторное измерение для этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность. Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием того же или других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. Если и в этом случае обнаруживается отклонение результата от аттестованного значения более чем на 10 %, то градуировочную характеристику устанавливают заново.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Подготовка проб, содержащих взвешенные вещества

Если проба содержит визуально обнаруживаемые взвешенные вещества, её фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента», промытый непосредственно перед анализом (100 – 300) см^3 дистиллированной воды. При фильтровании пробы первую порцию фильтрата (10 – 20) см^3 отбрасывают.

Примечание – Объем дистиллированной воды, необходимый для промывки, устанавливают для каждой партии фильтров путем анализа промывных вод. Качество фильтрата должно соответствовать требованиям к дистиллированной воде (10.2.1).

11.2 Выполнение анализа

40 см^3 исходной или подготовленной по 11.1 пробы воды наливают в мерную колбу или мерный цилиндр вместимостью 50 см^3. Затем добавляют

4,0 см^3 раствора окрашивающего реактива и 4,0 см^3 раствора дихлоризоциануратa натрия, хорошо перемешивая содержимое после добавления каждого реактива. Объём раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. При содержании аммоний-ионов более 1 мг/дм^3 берут меньший объём пробы.

Раствор оставляют не менее чем на 30 минут при комнатной температуре. Затем измеряют оптическую плотность раствора относительно холостой пробы при длине волны 655 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм (по методу А) или 10 мм (по методу Б), в зависимости от содержания аммоний-ионов в анализируемой пробе.

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

12 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

При наличии компьютерной программы для сбора и обработки данных порядок вычисления результатов измерений определяется инструкцией по эксплуатации прибора.

При отсутствии компьютерной программы массовую концентрацию аммоний-ионов (X, мг/дм^3) в анализируемой пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C_{гр} \cdot V_к}{V_{пробы}}, \qquad (1)$$

где

X – массовая концентрация аммоний-ионов в анализируемой пробе, мг/дм^3;

$C_{гр}$ – массовая концентрация аммоний-ионов, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

$V_{пробы}$ – объём пробы воды, взятый для анализа, см^3;

$V_к$ – объём мерной колбы или цилиндра (50 см^3), см^3.

При необходимости представления результата анализа в пересчете на массовую концентрацию азота аммонийного (X_N, мг/дм^3), его рассчитывают по формуле:

$$X_N = X \cdot 0{,}7765. \qquad (2)$$

где X – массовая концентрация аммоний-ионов в пробе, рассчитанная по формуле (1), мг/дм^3.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений, как правило, в протоколах исследований представляют в виде:

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

где Δ – характеристика абсолютной погрешности, которую рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X, \qquad (3)$$

где δ – значение показателя точности, % (таблица 1).

Результаты измерений массовой концентрации аммоний-ионов округляют с точностью до:

от 0,05 до 4 мг/дм^3 вкл. – 0,01 мг/дм^3

14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \le r \qquad (4)$$

Значения пределов повторяемости (r) приведены в таблице 2.

При выполнении условия (4) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. При превышении предела повторяемости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

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

Результаты измерений считают приемлемыми (согласующимися) при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_{лаб1} - X_{лаб2}|}{X_{лаб1} + X_{лаб2}} \le R \qquad (5)$$

Значения пределов воспроизводимости (R) приведены в таблице 2.

При выполнении условия (5) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 2 – Относительные пределы повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности 0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости), R, %
от 0,05 до 0,1 вкл.	28	39
св. 0,1 до 0,5 вкл.	22	35
св. 0,5 до 4 вкл.	11	14

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1 В случае регулярного выполнения измерений по методике рекомендуется проводить контроль стабильности результатов измерений путем контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности с помощью контрольных карт в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6).

Образец для контроля готовят с использованием СО и дистиллированной воды или рабочей пробы воды, не содержащей аммоний-ионы. Периодичность контроля, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

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

15.2.1 Контроль точности результатов измерений с применением образцов для контроля

Образцами для контроля (ОК) являются растворы, приготовленные с использованием СО. Для приготовления ОК используют дистиллированную воду или рабочую пробу воды, не содержащую аммоний-ионы.

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$K_к = |X - C|, \quad (6)$$

где

X – результат контрольного измерения массовой концентрации аммоний-ионов в образце для контроля, мг/дм^3;

C – аттестованное значение массовой концентрации аммоний-ионов в образце для контроля, мг/дм^3.

Норматив контроля K (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л, \quad (7)$$

где $\Delta_л$ – характеристика абсолютной погрешности аттестованного значения массовой концентрации аммоний-ионов в образце для контроля, установленная в лаборатории при реализации методики, мг/дм^3.

Примечание – Допускается $\Delta_л$ рассчитывать по формуле

$$\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta, \quad (8)$$

где Δ – приписанная характеристика абсолютной погрешности методики измерений, рассчитанная по формуле (3) для аттестованного значения массовой концентрации аммоний-ионов в образце для контроля, мг/дм^3.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K. \quad (9)$$

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

15.2.2 Контроль точности результатов измерений с применением метода добавок

Образцами для контроля являются реальные пробы воды. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Отобранный объем делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой и получают результат анализа исходной рабочей пробы X_1, а во вторую часть делают добавку анализируемого компонента ($C_Д$) и анализируют в соответствии с методикой, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой X_2. Результаты анализа исходной рабочей пробы X_1 и рабочей пробы с добавкой X_2 получают по возможности в одинаковых условиях, т.е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды и одних и тех же реактивов и т.д.

Результат контрольной процедуры $K_к$ (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$K_к = |X_2 - X_1 - C_д|, \quad (10)$$

где

X_1 – результат контрольного измерения массовой концентрации аммоний-ионов рабочей пробы, мг/дм^3;

X_2 – результат контрольного измерения массовой концентрации аммоний-ионов рабочей пробы с добавкой, мг/дм^3;

C – массовая концентрация добавки аммоний-ионов, мг/дм^3;

Норматив контроля К (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{лх_1})^2 + (\Delta_{лх_2})^2}, \quad (11)$$

где

$\Delta_{ЛХ1}$ – характеристика абсолютной погрешности аттестованного значения массовой концентрации аммоний-ионов в рабочей пробе, мг/дм^3;

$\Delta_{ЛХ2}$ – характеристика абсолютной погрешности аттестованного значения массовой концентрации аммоний-ионов в рабочей пробе с добавкой, мг/дм^3.

Примечание – Допускается $\Delta_{ЛХ1}$ и $\Delta_{ЛХ2}$ рассчитывать по формуле

$$\Delta_{лхп} = 0{,}84 \cdot \Delta_{хп}, \quad (12)$$

где $\Delta_{хп}$ – приписанная характеристика абсолютной погрешности методики измерений, рассчитанная по формуле (3) для значения массовой концентрации аммоний-ионов в рабочей пробе и в рабочей пробе с добавкой, мг/дм^3.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K. \quad (13)$$

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

15.2.3 Контроль точности результатов измерений с применением метода разбавления

Образцами для контроля являются реальные пробы воды.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = |\eta X_2 - X_1|, \quad (14)$$

где

X_1 – результат контрольного измерения массовой концентрации аммоний-ионов рабочей пробы, мг/дм^3;

X_2 – результат контрольного измерения массовой концентрации аммоний-ионов разбавленной рабочей пробы, мг/дм^3;

η – коэффициент разбавлений рабочей пробы.

Норматив контроля К (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\eta^2 (\Delta_{лх2})^2 + (\Delta_{лх1})^2}, \quad (15)$$

где

$\Delta_{ЛХ1}$ – значение характеристики погрешности измерения массовой концентрации аммоний-ионов в рабочей пробе, мг/дм^3;

$\Delta_{ЛХ2}$ – значение характеристики погрешности измерения массовой концентрации аммоний-ионов в разбавленной рабочей пробе, мг/дм^3.

Примечание – Допускается $\Delta_{ЛХ1}$ и $\Delta_{ЛХ2}$ рассчитывать по формуле

$$\Delta_{лхп} = 0{,}84 \cdot \Delta_{хп}, \quad (16)$$

где $\Delta_{хп}$ – приписанная характеристика абсолютной погрешности методики измерений, рассчитанная по формуле (3) для значения массовой концентрации аммоний-ионов в рабочей пробе и в разбавленной рабочей пробе, мг/дм^3.

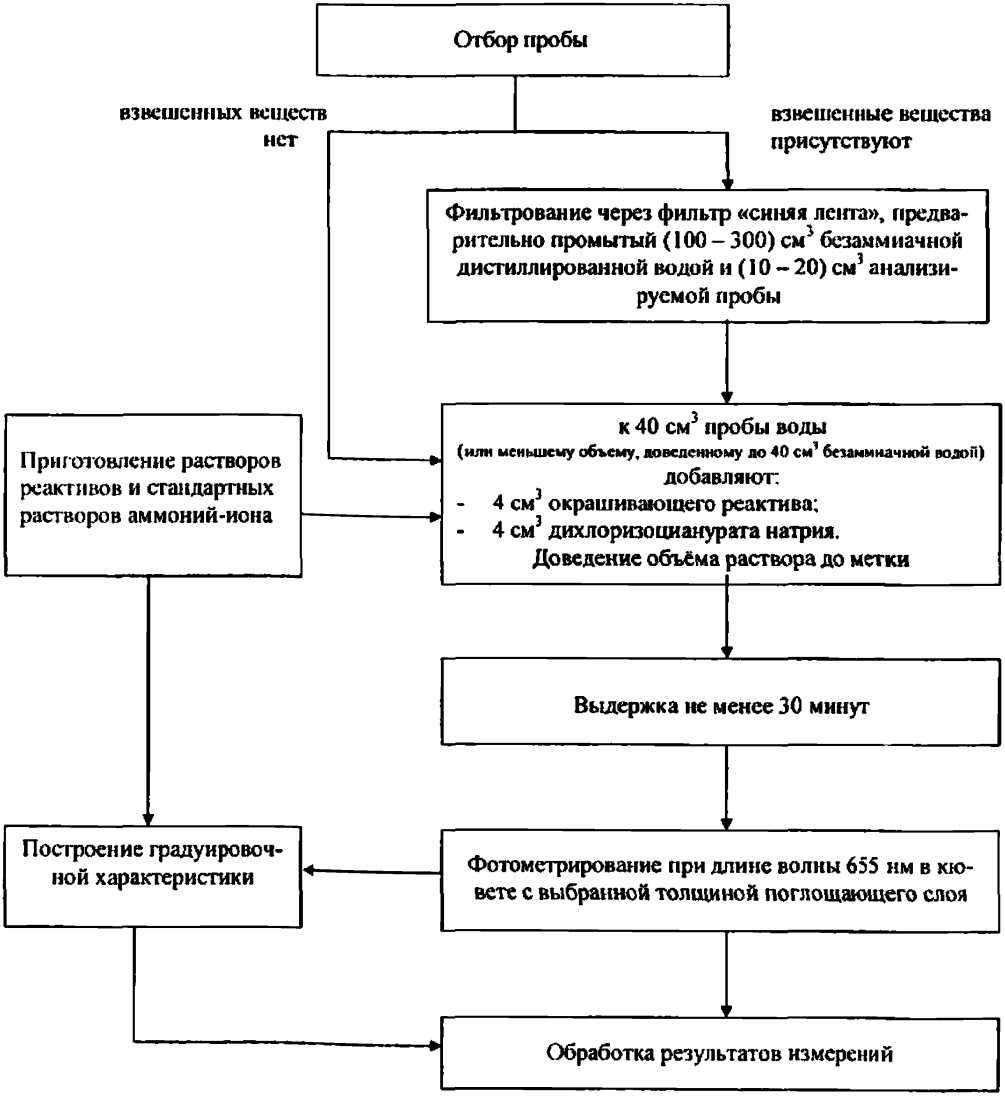
Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \leq K. \qquad (17)$$

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

БЛОК-СХЕМА ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ»
(Центр «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-16207-021-RA.RU.310657-2017

Методика измерений массовой концентрации аммоний-ионов в пробах питьевых и природных вод фотометрическим методом в виде индофенолового синего,

разработанная ЗАО «РОСА» (119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, строение 35),

предназначенная для контроля состава питьевых и природных вод,

и регламентированная в документе ПНД Ф 14.2:4.209-05 (издание 2017 г.) «Методика измерений массовой концентрации аммоний-ионов в пробах питьевых и природных вод фотометрическим методом в виде индофенолового синего», утвержденном в 2017 г., на 15 стр.

Методика измерений аттестована в соответствии с ФЗ № 102 от 26 июня 2008 г. «Об обеспечении единства измерений»

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в приложении.

Приложение: показатели точности методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства **30 июня 2017 г.**

Начальник АХУ УрО РАН Р.В. Зиновьев

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН Л.А.Игнатенкова

Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Тел./факс (343) 362-33-97

СертиМет

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-021-RA.RU.310657-2017
об аттестации методики (метода) измерений
массовой концентрации аммоний-ионов в пробах питьевых и природных вод
фотометрическим методом в виде индофенолового синего
на 1 листе
(обязательное)

Значения показателей точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений определяемой характеристики, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm\delta$, %
От 0,05 до 0,1 включ.	10	14	28
Св. 0,1 до 0,5 включ.	8	12,5	25
Св. 0,5 до 4 включ.	4	5	10

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН _____ Л.А. Игнатенкова

СертиМет

gost.e-ecolog.ru