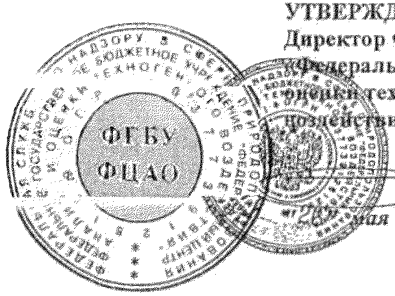
ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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



В.В. Новиков

«20» мая 2017 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ АММОНИЯ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА

ПНДФ 14.1:2:3.1-95

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 предыдущего издания ПНД Ф 14.1:2.1-95 (издание 2004 г) и действует с 01 сентября 2017 года до выхода нового издания.

Сведения об аттестованной методике измерений переданы в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

ФР.1.31.2017.27257

Заместитель директора ФГБУ «ФЦАО» А.Б. Сучков

Разработчик:
© ФГБУ «ФЦАО»
Адрес: 117105, г.Москва, Варшавское шоссе, 39А
тел./факс: (495) 229-50-38, 943-2-944
e-mail: metod@fcao.ru

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

1 ВВЕДЕНИЕ

Круговорот азота в природе, находящегося в формах аммиака, нитрита, нитрата, органически связанного и свободного азота – азота неорганических и органических соединений, имеет огромное значение для функционирования биосферы.

Аммиачный азот в различных концентрациях содержится в воде многих источников. Аммиак и ионы аммония могут быть обнаружены в грунтовых водах как продукты процессов жизнедеятельности микроорганизмов, в поверхностных природных водах в небольших количествах в период вегетации в результате разложения белковых веществ, а также в результате загрязнения природных вод хозяйственно-бытовыми сточными и промышленными водами. Соединения азота, содержащиеся в сточных водах (преимущественно в виде аммонийного азота, азота нитратов, азота нитритов и азота, связанного в органических соединениях), при поступлении в поверхностные водоемы наносят значительный ущерб экологической системе.

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа (методику измерений), предназначенную для измерений массовой концентрации ионов аммония (суммарной массовой концентрации ионов аммония и свободного аммиака[1]) от 0,05 до 150 мг/дм^3 в природных (поверхностных и подземных) и сточных водах (в том числе производственных, промышленных, очищенных, талых, ливневых, хозяйственно-бытовых) фотометрическим методом с реактивом Несслера.

Методика применяется в лабораториях, осуществляющих испытания (анализ, контроль, мониторинг) природных и сточных вод.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием аминов, хлорамина, ацетона, альдегидов, спиртов, фенолов, компонентов жесткости воды, взвешенных веществ, железа, сульфидов, хлора, гуминовых веществ, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу.

Допускается разбавление пробы в диапазоне, соответствующем регламентированному.

При невозможности устранения мешающих влияний (аминов, хлораминов, альдегидов и других соединений) с помощью процедур пробоподготовки, предусмотренных настоящим нормативным документом, рекомендуется выполнять анализ с использованием другого метода анализа.

При проведении контроля аммоний-иона необходимо периодически знакомиться с нормативно-правовыми документами, определяющими нормативы вещества на текущий момент, так как к нормативу могут предъявляться различные требования для разных областей. Например, в соответствии с Постановлением Правительства РФ от 29.07.2013 г. N 644 «Об ут-

[1] Отношение концентрации свободного аммиака (NH_3) к ионам аммония (NH_4^+) зависит от концентрации водородных ионов

верждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации» максимальное допустимое значение нормативных показателей общих свойств сточных вод и концентраций загрязняющих веществ в сточных водах, установленные в целях предотвращения негативного воздействия на работу централизованных ливневых систем водоотведения, а также централизованных комбинированных систем водоотведения (применительно к сбросу в ливневые системы водоотведения), для азота аммонийного составляет 2 мг/л; в соответствии с ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования для аммиака и аммоний-иона (по азоту) составляет 1,5 мг/л; согласно Приказу Минсельхоза РФ от 13.12.2016 г. N 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» ПДК Аммоний-ион NH_4^+ 0,5 мг/дм^3(в пересчете на азот 0,4 мг/дм^3).

2 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика обеспечивает выполнение требований к точности измерений, установленных для измерений массовых концентраций неорганических и органических веществ в поверхностных, подземных, сточных водах Приказом Минприроды от 7 декабря 2012 г. N 425 «Об утверждении перечня измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и выполняемых при осуществлении деятельности в области охраны окружающей среды, и обязательных метрологических требований к ним, в том числе показателей точности измерений», а также выполнение измерений с погрешностью (неопределенностью), не превышающей норм точности измерений показателей состава и свойств вод, установленных ГОСТ 27384-2002.

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

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

Диапазон измерений массовой концентрации ионов аммония, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспризводимости), σ_R, %
От 0,05 до 0,10 включ.	39	13	20
Св. 0,10 до 1,0 включ.	35	10	18
Св. 1,0 до 150 включ.	21	7	11

Значения показателя точности методики используют при:
– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
– проверке квалификации лаборатории;
– внедрении методики в деятельность конкретной лаборатории.

3 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ И РЕАКТИВАМ

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

3.1 Средства измерений, стандартные образцы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, измеряющий светопоглощение при λ= 425 нм.

Весы лабораторные неавтоматического действия общего назначения специального или высокого класса точности с наибольшим пределом взвешивания 210 г по ГОСТ Р 53228-2008.

pH-метр любой модели с пределом допускаемой погрешности 0,1 ед. pH.

Колбы мерные вместимостью 50; 100, 250, 500 и 1000 см^3 по ГОСТ 1770-74, 2 класс точности.

Пипетки градуированные вместимостью 1; 2; 5; 10; 25 см^3 по ГОСТ 29227-91, 2 класс точности.

Пипетки с одной меткой вместимостью 1; 2; 5; 10; 15; 20; 25 см^3, по ГОСТ 29169-91, 2 класс точности.

Дозаторы пипеточные варьируемого объема от 0,1 до 1 см^3 и от 1 до 10 см^3 с погрешностью дозирования не более 1 % по ГОСТ 28311-89.

Цилиндры мерные вместимостью 50; 100 $см^3$ со шлифом и стеклянной или пластиковой пробкой по ГОСТ 1770-74, 2 класс точности.

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водного раствора аммоний-ионов с относительной погрешностью аттестованного значения не более 2 % при доверительной вероятности P=0,95, например, 7015-93 или 7259-96.

3.2 Вспомогательное оборудование, материалы

Кюветы с длиной поглощающего слоя 10 и 50 мм.

Колбы конические плоскодонные термостойкие Кн-2-500-18 ТХС ГОСТ 25336-82 (используются при приготовлении безаммиачной дистиллированной воды).

Колбы конические типа КН вместимостью 250 $см^3$ по ГОСТ 25336-82.

Колонка хроматографическая (стеклянная трубка диаметром не более 20 мм и высотой не менее 200 мм с краном на конце). Колонка с катионитом, например, КУ-2.

Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ по ГОСТ 25336-82.

Воронки стеклянные для фильтрования по ГОСТ 25336-82.

Фильтры Шотта по ГОСТ 25336-82 или фильтры мембранные с диаметром пор (0,40-0,45) мкм, например, производства фирмы Millipore или фирмы Владипор.

Воронки лабораторные тип В по ГОСТ 25336-82.

Стаканы вместимостью 50; 100; 200; 500 $см^3$ по ГОСТ 25336-82.

Стаканы термостойкие вместимостью 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336-82.

Установка для обыкновенной перегонки или перегонки с водяным паром (аппарат Парнаса-Вагнера) или блок автоматической дистилляции аммиака.

Сушильный шкаф электрический общелабораторного назначения, например по ОСТ 16.0.801.397-87.

Фильтры обеззоленные «синяя лента» по ТУ 2642-001-13927158-2003 или ТУ 6-09-1678-95.

Бумага индикаторная универсальная с шагом 1 ед. pH по ТУ-6-09-1181-89.

Бутыли из стекла и полиэтилена с притертыми или винтовыми пробками вместимостью (250-1000) $см^3$ для отбора и хранения проб и реактивов.

Стеклянная бутыль Вульфа (с нижним тубусом).

Баня песчаная или плитка электрическая с регулятором температуры по ГОСТ 14919-83.

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

Таймер любой модели.

Шпатель.

Стеклянная палочка.

Эксикатор по ГОСТ 25336-82.

Примечания

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

2 Допускается использование другого оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3 Реактивы

Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.

Аммония хлорид по ГОСТ 3773-72.

Реактив Несслера по ТУ 6-09-2089-77 или набор для приготовления реактива Несслера:

Калия гидроокись, х.ч., по ГОСТ 24363-80;

Калий йодистый х.ч., по ГОСТ 4232-74;

Ртуть окись красная, ч.д.а, по ТУ 6-09-3927-82.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363-80.

Калий фосфорнокислый однозамещенный (дигидрофосфат калия) по ГОСТ 4198-75.

Калий фосфорнокислый двузамещенный 3-водный (гидрофосфат калия) по ГОСТ 2493-75.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) 5-водный стандарт-титр 0,1 моль/дм^3 эквивалента (0,1 н) по ТУ 6-09-2540-87 и (или) по ГОСТ 27068-86.

Цинк сернокислый 7-водный по ГОСТ 4174-77.

Медь (II) сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165-78.

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

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490-75.

Ртути (II) йодид HgI_2 по ТУ 6-09-02-374-85.

Калий йодистый по ГОСТ 4232-74.

Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156-76.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199-76.

Алюмокалиевые квасцы по ГОСТ 4329-77.

Алюминий сернокислый (сульфат алюминия) ГОСТ 12966-85 (коагулянт) высшего сорта или алюминий сернокислый 18-водный по ГОСТ 3758-75.

Кислота борная по ГОСТ 9656-75.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220-75.

Смола ионообменная (катионит) любой марки.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72 или вода лабораторная для анализа по ГОСТ Р 52501-2005 2-ой степени чистоты (далее – вода дистиллированная).

Примечания

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

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов аммония основан на взаимодействии NH_4^+-ионов с тетраиодомеркуратом калия в щелочной среде K_2HgI_4 + KOH (реактив Несслера) с образованием жёлто-коричневой, нерастворимой в воде соли основания Миллона $[Hg_2N]\cdot H_2O$, переходящей в коллоидную форму при малых содержаниях NH_4^+-ионов.

Светопоглощение раствора измеряют при λ = 425 нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 10 или 50 мм. Интенсивность окраски прямо пропорциональна концентрации NH_4^+-ионов в растворе пробы.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

5.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-2015.

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

5.5 В помещении, где выполняют измерения аммиака и ионов аммония, не следует проводить работы, связанные с применением аммиака.

5.6 При выполнении измерений необходимо соблюдать меры предосторожности при работе с солями ртути. Сбор и утилизация отработанных растворов должна проводиться строго с установленными в лаборатории правилами.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа, а также техникой проведения перегонки жидкостей (дистилляцией), и изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоэлектроколориметра и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводят в следующих условиях:
температура окружающего воздуха (20±5) °С;
атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (630-800 мм рт.ст);
относительная влажность не более 80 % при t=25 °С;
напряжение сети (220±22) В.

При напряжении питания сети, отличном от 220 В, оборудование может комплектоваться дополнительно трансформатором, что позволит всегда обеспечивать необходимые условия выполнения измерений.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: отбор и хранение проб, подготовка прибора к работе, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, установление и контроль стабильности градуировочной характеристики.

Отбор проб природных и сточных вод производят в соответствии с требованиями ГОСТ 31861-2012 «Вода. Общие требования к отбору проб», ПНД Ф 12.15.1-08 (Издание 2015 г.) «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод» или другими нормативными документами, утвержденными и применяемыми в установленном порядке.

8.1 Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором моющего средства, промывают водопроводной водой, а затем 3-4 раза дистиллированной водой.

8.2 Отбор и хранение проб воды

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

Если определение ионов аммония производят в день отбора пробы, то консервирование не производится. Отбор проб[2] должен при этом осуществляться в чистую посуду. Флакон заполняется водой под крышку полностью во избежание попадания воздуха. Максимальный срок хранения пробы при температуре (2-5) °С составляет 24 часа.

Если проба не будет проанализирована в день отбора, то ее консервируют добавлением 1 см^3 концентрированной серной кислоты. Консервированная проба может храниться не более 48 часов при температуре (2-5) °С. Проба воды не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света.

При отборе проб составляют сопроводительный документ по форме, в котором указывают:

цель анализа, предполагаемые загрязнители;
место, время отбора;
номер пробы;
pH пробы воды (при необходимости);
должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8.3 Подготовка прибора к работе

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерений производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен.

8.4 Устранение мешающих влияний

Непосредственному применению метода без предварительной отгонки аммиака мешает большое количество веществ, дающих жёлтую или зелёную окраску или вызывающих в результате реакции помутнение раствора. Определению мешают амины, хлорамины, ацетон, альдегиды, спирты и некоторые другие органические соединения, реагирующие с реактивом Несслера, в присутствии нелетучих органических соединений, например, гуминовых веществ, проводят определение аммиака с отгонкой.

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

Мешающее влияние жесткости воды (свыше 900 мг/дм^3) устраняют прибавлением 1,0 см^3 50 % раствора Сегнетовой соли на каждые 45 мг/дм^3 суммы ионов кальция и магния. При этом дополнительно вводимый объём следует учитывать при окончательном расчете.

Мутные растворы центрифугируют или фильтруют с помощью стеклянной ваты, стеклянного или бумажного фильтра "синяя лента", предварительно промытого безаммиачной водой до отсутствия аммиака в фильтре.

[2] Применение пункта В.6 ГОСТ 31861-2012 для отбора сточных вод для определения ионов аммония нецелесообразно.

Большое количество железа, сульфидов и мутность (не исчезающая после фильтрования) удаляют с помощью 10 % раствора сульфата цинка. К 100 см^3 пробы в цилиндре или колбе прибавляют 1 см^3 раствора сульфата цинка и смесь тщательно перемешивают. Затем pH смеси доводят до 10,5 добавлением 25 % раствора гидроокиси калия или натрия. Проверяют значение pH по индикаторной бумаге (или до образования хлопьев). После взбалтывания пробы и образования хлопьев осадок отделяют центрифугированием или фильтрованием через стеклянный фильтр Шотта (допускается использование бумажного фильтра "синяя лента", предварительно освобожденного от аммиака).

Для осаждения белков к 50 см^3 исследуемой пробы сточной воды (в цилиндре или мерной колбе) приливают несколько капель 15 % раствора гидроксида натрия и 2 см^3 10% раствора сульфата меди, тщательно перемешивают и оставляют на 3-4 часа. После оседания осадка отбирается прозрачный слой пробы для анализа (в случае анализа аликвоты) либо проба фильтруется через фильтр «синяя лента» предварительно промытый дистиллированной водой (при необходимости отбора аликвоты, превышающей 10 см^3).

Мешающее влияние активного остаточного хлора в количестве более 0,5 мг/дм^3 устраняют добавлением эквивалентного объёма раствора натрия тиосульфата. Эквивалентное количество раствора серноватистокислого натрия определяют в отдельной порции воды. Содержание активного хлора должно быть определено заранее (например, по ГОСТ 18190-72).

Цветная вода (при цветности выше 20°) подвергается коагуляции гидроокисью алюминия: к 300 см^3 исследуемой воды прибавляют (2-5) см^3 суспензии (п.8.5.3.8), встряхивают. После 2-часового отстаивания отбирают для анализа прозрачный бесцветный слой. Также для проведения процесса коагуляции разрешается использование 10% раствора сернокислого алюминия: к 300 см^3 исследуемой воды прибавляют (5-6) см^3 суспензии (п.8.5.3.9) или около 0,5 г сухого сернокислого алюминия, несколько капель 15% раствора NaOH до образования хлопьевидного осадка и встряхивают. После 2-часового отстаивания отбирают для анализа прозрачный бесцветный слой.

Если проба воды в результате процедуры не осветляется, ее анализируют после предварительной отгонки.

8.5 Приготовление растворов для анализа

8.5.1 Приготовление дистиллированной воды, не содержащей аммиака

При выполнении анализа, разведении пробы и приготовлении реактивов используют дистиллированную воду, не содержащую ионы аммония.

Для проверки качества дистиллированной воды к 50 см^3 дистиллированной воды прибавляют 1,0 см^3 реактива Несслера. Жёлтое окраши-

вание раствора указывает на присутствие аммиака: воду в таком случае необходимо дополнительно очистить перед использованием одним из следующих способов:

– дважды перегнанную дистиллированную воду пропускают через колонку с катионообменной смолой (в H^+ – форме) или активированным углем (первые 50 $см^3$ воды отбрасывают);

– вторично перегоняют дистиллированную воду, предварительно подкислив серной кислотой (приблизительно 1 $см^3$ на литр воды) и добавив марганцовокислый калий до четкой малиновой окраски;

– упаривают дистиллированную воду до 1/4 объема, после добавления двууглекислого натрия Na_2CO_3 ((0,1-0,5) г на 1 $дм^3$).

Полученную воду повторно проверяют на наличие аммиака реактивом Несслера и при отсутствии аммоний-ионов используют для приготовления реактивов и разбавления проб в течение 3 суток. Безаммиачную воду хранят в стеклянной бутыли с тубусом.

Примечание – если при применении стеклянного бидистиллятора, прибора для получения особо чистой воды «Водолей», деионизатора или каких-либо иных систем получения воды для лабораторного анализа, в лаборатории получается вода, соответствующая требованиям методики (не содержащая аммоний-ионов), и данный факт подтверждается при систематическом анализе дистиллированной воды (например, в журнале контроля качества дистиллированной воды) данное оборудование может быть использовано при подготовке безаммиачной воды.

8.5.2 Приготовление градуировочных растворов

8.5.2.1 Приготовление основного стандартного раствора хлористого аммония с массовой концентрацией ионов аммония 0,1 мг/см³ (100 мг/дм³)

(0,2965 ± 0,001) г аммония хлористого, предварительно высушенного в течение 2 часов при температуре (100-105)°С, помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, а затем доводят до метки безаммиачной дистиллированной водой.

1 $см^3$ раствора содержит 0,1 мг NH_4^+. Приготовленный раствор хранят в банке из темного стекла не более 6 месяцев при температуре (2-10) °С.

При наличии ГСО: раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 $см^3$ раствора должен содержать 0,1мг NH_4^+.

8.5.2.2 Приготовление рабочего раствора хлористого аммония с массовой концентрацией ионов аммония 10 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ пипеткой вносят 5 $см^3$ основного раствора ионов аммония с массовой концентрацией 100 $мг/дм^3$ (п. 8.5.2.1) и доводят объём раствора безаммиачной дистиллированной во-

дой до метки. Срок хранения раствора в стеклянной ёмкости с плотно закрывающейся крышкой – 7 дней при температуре (2-10) °С.

8.5.2.3 Приготовление рабочего раствора хлористого аммония с массовой концентрацией ионов аммония 1 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ пипеткой переносят 5 см³ рабочего раствора ионов аммония с массовой концентрацией 10 мг/дм³ (п. 8.5.2.2) (рабочий раствор I) и доводят объём раствора безаммиачной водой до метки. Раствор применяют свежеприготовленным.

8.5.3 Приготовление вспомогательных растворов

8.5.3.1 Приготовление боратного буферного раствора, pH =(9,5±0,1) ед pH

В колбу вместимостью 1 дм³ помещают 500 см³ 0,025 М раствора тетрабората натрия ($Na_2B_4O_7$) (п. 8.5.3.1.1), приливают 88 см³ 0,1 М раствора гидроокиси натрия (NaOH) (п. 8.5.3.1.2) и разбавляют до 1 дм³ безаммиачной водой. Хранят в течение 3 месяцев в пластиковой ёмкости.

8.5.3.1.1 Приготовление раствора тетрабората натрия молярной концентрации 0,025 моль/дм³

9,535 г тетрабората натрия ($Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$) помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в колбу вместимостью 1000 см³, а затем доводят до метки безаммиачной дистиллированной водой. Хранят в пластиковом флаконе течение 3 месяцев.

8.5.3.1.2 Приготовление 0,1 М раствора гидроокиси натрия

2,0 г гидроокиси натрия помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят до метки безаммиачной водой. Хранят в условиях, исключающих контакт с воздухом, в пластиковых флаконах. Срок хранения раствора составляет 6 месяцев.

8.5.3.2 Приготовление реактива Несслера

В случае невозможности использования готового реактива Несслера (заводского приготовления) его готовят следующим образом:

К небольшому количеству безаммиачной дистиллированной воды (приблизительно 250 см³) добавляют 50,0 г ртути окиси красной, 150,0 г калия йодистого, перемешивают содержимое и осторожно прибавляют 116 г гидроокиси калия. Раствор доводят до метки в колбе вместимостью 1 дм³ безаммиачной дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Или

100 г безводного иодида ртути (II) и 70 г безводного иодида калия помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, полученную смесь медленно, при непрерывном перемешивании переносят в охлажденный раствор, полученный при растворении 160 г гид-

роокиси натрия в 500 см^3 безаммиачной воды. Полученную смесь доводят до метки в колбе вместимостью 1 дм^3.

Приготовление необходимо проводить в помещении, в котором исключена работа с аммиаком.

Реактив выдерживают перед употреблением в течение недели. Срок годности реактива – 3 года во флаконе из темного стекла.

На работу реактива значительное влияние оказывает отношение количества иодида ртути (II) и йодида калия. Увеличение количества осадка на дне ёмкости с реактивом свидетельствует об изменении количества йодидов, что может сказываться на развитии окраски при анализе.

8.5.3.3 Приготовление водного раствора сульфата цинка с массовой долей 10 %

17,8 г сульфата цинка ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки безаммиачной водой. Срок хранения раствора – 6 месяцев при температуре окружающей среды.

8.5.3.4 Приготовление водного раствора сульфата меди с массовой долей 10%

156 г сульфата меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу вместимостью1000 см^3 и доводят до метки безаммиачной водой. Срок хранения раствора – 3 месяца при температуре окружающей среды в стеклянном флаконе.

8.5.3.5 Приготовление раствора калия натрия винокислого (Сегнетова соль)

500 г $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды (температура воды (50-60) °С), переносят в мерную колбу вместимостью1000 см^3, доводят до метки бидистиллированной водой, прибавляют 2,0 см^3 реактива Несслера.

Раствор можно применять после осветления и при необходимости профильтровать через воронку Шотта, хранить не более 6 месяцев при температуре окружающей среды в склянке из тёмного стекла.

После приготовления раствора необходимо осуществить его проверку на присутствие аммиака, для этого в коническую колбу вместимостью 250 см^3 отбирают 50 см^3 полученного раствора сегнетовой соли – окраска раствора после добавления 1 см^3 реактива Несслера должна быть бледно-жёлтой.

8.5.3.6 Приготовление водного раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ молярной концентрации 0,01 моль/дм^3

2,5 г серноватистокислого натрия помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, переносят в мерную колбу

вместимостью 1 $дм^3$ и доводят до метки безаммиачной водой. Срок хранения не более 1 месяца в посуде из темного стекла.

Примечание – При использовании стандарт-титра раствор готовят в соответствии с документом на стандарт-титр.

8.5.3.7 Приготовление поглощающего раствора (раствора борной кислоты с массовой долей 4 %)

20 г борной кислоты H_3BO_3 помещают в стакан, растворяют в 480 $см^3$ безаммиачной воды, переносят в мерную колбу вместимостью и разбавляют до метки безаммиачной водой. Срок хранения раствора составляет 1 месяц при температуре окружающей среды.

8.5.3.8 Приготовление гидроокиси алюминия, суспензии для коагуляции

25 г алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ помещают в стакан, растворяют в 200 $см^3$ дистиллированной воды и нагревают до 60 °С на электроплитке или песчаной бане и постепенно прибавляют 10 $см^3$ концентрированного раствора аммиака при постоянном перемешивании.

Дают смеси постоять около 1 часа, промывают осадок гидроксида алюминия многократной декантацией дистиллированной водой.

Проверку приготовленного раствора на содержание ионов аммония проводят с помощью реактива Несслера: окраска раствора после добавления реактива должна быть бледно-жёлтой.

Срок хранения не более 3 месяцев.

8.5.3.9 Приготовление 10 % раствора алюминия сернокислого, суспензии для коагуляции

10 г алюминия сернокислого (20 $см^3$ $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$) растворяют в 90 $см^3$ (80 $см^3$) дистиллированной воды с добавлением 0,5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты.

Срок хранения не более 6 месяцев.

8.5.3.10 Приготовление водного раствора серной кислоты молярной концентрации 0,5 моль/$дм^3$

27,3 $см^3$ серной кислоты пл. 1,84 г/$см^3$ вносят небольшими порциями при перемешивании в (150-200) $см^3$ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора в стеклянной бутыли из темного стекла составляет 6 месяцев.

8.5.3.11 Приготовление раствора гидроокиси натрия (калия) с массовой долей 25 %

(250 ± 1) г гидроокиси натрия (калия) помещают в термостойкий стакан вместимостью 1000 $см^3$ и постепенно порциями при непрерывном перемешивании прибавляют 750 $см^3$ дистиллированной безаммиачной воды.

Раствор хранят в пластиковой ёмкости. Срок хранения раствора – 4 месяца при температуре окружающей среды.

8.5.3.12 Приготовление раствора гидроокиси натрия с массовой долей 15 %

15 г гидроокиси натрия помещают в стакан и растворяют в 85 $см^3$ безаммиачной воды. Срок хранения раствора в полиэтиленовой ёмкости составляет 4 месяца.

Примечание – Допускается приготовление меньших или больших объемов растворов.

8.5.3.13 Приготовление фосфатного буферного раствора pH = (7,4±0,1) ед pH

14,3 г безводного однозамещенного фосфорнокислого калия и 68,8 г безводного двузамещенного фосфорнокислого калия помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной воды, не содержащей аммиака и аммонийных солей, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, и доводят до метки этой же водой. Значение pH при необходимости корректируют добавлением KH_2PO_4 (при pH более 7,6 ед. pH) или $KH_2PO_4 \cdot 3H_2O$ (при pH менее 7,3 ед. pH). Раствор хранят в течение 1 месяца в стеклянной или полиэтиленовой посуде.

8.6 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочных графиков необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов аммония от 0,05 до 4 $мг/дм^3$.

Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5 %.

Таблица 2 – Состав и количество образцов для градуировки I (толщина поглощающего слоя 50 мм)

№ раствора	Аликвотная часть градуировочного раствора ($см^3$) с концентрацией 1 $мг/дм^3$, помещаемого в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$	Содержание NH_4^+ в градуировочных растворах, мг	Массовая концентрация ионов аммония в градуировочных растворах, $мг/дм^3$
1	0,00	0,0	0,0
2	2,5	0,0025	0,05
3	5,0	0,0050	0,10
4	10,0	0,010	0,20

Продолжение таблицы 2

№ раствора	Аликвотная часть градуировочного раствора ($см^3$) с концентрацией 10 мг/$дм^3$, помещаемого в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$	Содержание NH_4^+ в градуировочных растворах, мг	Массовая концентрация ионов аммония в градуировочных растворах, мг/$дм^3$
5	2,0	0,020	0,4
6	2,5	0,025	0,5
7	3,0	0,030	0,6
8	4,0	0,040	0,8

Таблица 3 – Состав и количество образцов для градуировки II (толщина поглощающего слоя 10 мм)

Номер раствора	Аликвотная часть градуировочного раствора ($см^3$) с концентрацией 10 мг/$дм^3$, помещаемого в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$	Содержание NH_4^+ в градуировочных растворах, мг	Массовая концентрация ионов аммония в градуировочных растворах, мг/$дм^3$
1	0,0	0,00	0,00
2	3,0	0,030	0,6
3	4,0	0,040	0,8
4	5,0	0,050	1,0
5	10,0	0,10	2,0
6	15,0	0,15	3,0
7	20,0	0,20	4,0

Приготовленные градуировочные растворы анализируют в соответствии с процедурой выполнения анализа, а именно: добавляют 1,0 $см^3$ раствора Сегнетовой соли и тщательно перемешивают. Затем добавляют 1 $см^3$ реактива Несслера и снова перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность. Окраска смеси устойчива в течение 30 мин.

В качестве холостой пробы используют безаммиачную дистиллированную воду с добавлением всех реактивов (1,0 $см^3$ раствора Сегнетовой соли и 1 $см^3$ реактива Несслера).

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочной характеристики каждый раствор необходимо фотометрировать трижды с целью усреднения дан-

ных, выявления и исключения грубых промахов.

График строят по полученным результатам измерений в координатах оптическая плотность – концентрация ионов аммония (мг/дм^3).

Проверка линейности градуировочной характеристики проводится согласно действующему нормативному документу по градуировочным характеристикам, например МИ 2175-91, ГОСТ Р ИСО 11095-2007, РМГ 54-2002.

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

8.7 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза перед выполнением серии анализов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 1 образца).

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

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

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации NH_4^+ в образце для градуировки, мг/дм^3;

C – значение массовой концентрации NH_4^+ в образце для градуировки, мг/дм^3;

$\sigma_{R_л}$ – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Качественное определение ионов аммония

К 10 см^3 пробы прибавляют несколько кристалликов Сегнетовой соли и 0,5 см^3 реактива Несслера. Жёлтое окрашивание раствора, помутне-

ние или выпадение жёлто-коричневого осадка указывает на присутствие ионов аммония. При повышенном содержании органических веществ, особенно гуминовых кислот, вызывающих усиление коричневой окраски после подщелачивания, проводят параллельный опыт, добавив к пробе Сегнетову соль, а вместо реактива Несслера – 0,5 $см^3$ 15 % раствора гидроксида натрия.

9.2 Определение ионов аммония без отгона

Мутные и окрашенные пробы анализируют после проведения процедуры по п. 8.4.

К 50 $см^3$ первоначальной пробы или осветленной профильтрованной пробы, или к меньшему ее объему, доведенному до 50 $см^3$ безаммиачной водой, прибавляют 1 $см^3$ раствора Сегнетовой соли, 1 $см^3$ реактива Несслера и перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность, используя в качестве раствора сравнения безаммиачную дистиллированную воду с добавлением 1 $см^3$ раствора калия-натрия виннокислого (Сегнетовой соли) и 1 $см^3$ реактива Несслера – холостая проба. Окраска смеси устойчива в течение 30 мин. Не следует прибавлять реактивы одновременно во все анализируемые растворы при исследовании большого количества проб воды, чтобы время развития окраски было примерно одинаковым.

9.3 Определение ионов аммония с перегонкой

При анализе окрашенных проб, а также в присутствии мешающих органических соединений (соединения с амидными группами, амины, спирты, ацетон, альдегиды, органические хлорамины и другие соединения, реагирующие с реактивом Несслера), сильно загрязненных и высокоминерализованных проб производят предварительную отгонку аммиака из исследуемой воды. Определение осуществляют в полученном дистилляте.

Метод отгона основан на выделении аммиака при избытке щелочи.

Если проба воды содержит большое количество взвешенных веществ или нефтепродуктов, ее предварительно фильтруют через фильтр "синяя лента", предварительно промытый безаммиачной дистиллированной водой.

В колбу для отгона помещают 200 $см^3$ нейтрализованной (до pH=7 раствором 1 моль/$дм^3$ серной кислоты или 0,1 М раствором гидроксида натрия) анализируемой пробы воды (или меньший объем, доведенный до 200 $см^3$ безаммиачной водой либо больший при необходимости в зависимости от предполагаемого содержания аммиака).

Затем приливают 12,5 $см^3$ буферного раствора (pH=9,5 ед.pH) (или 12,5 $см^3$ буферного раствора (pH=7,4 ед.pH) при анализе природных вод). В приемник наливают 25 $см^3$ поглощающего раствора и устанавливают объем жидкости так, чтобы конец холодильника был погружен в нее, добавляя при необходимости безаммиачную воду.

Отгон осуществляется в 4% раствор борной кислоты (поглощающий раствор) или безаммиачную воду.

Отгоняют примерно 150 см^3 жидкости отгон количественно переносят в мерную колбу на 200 см^3, замеряют pH полученного отгона (по индикаторной бумаге) и при необходимости доводят pH раствора раствором серной кислоты 1 моль/дм^3 до 6,0 ед.pH (по индикаторной бумаге), затем разбавляют до метки безаммиачной водой.

При наличии в лаборатории роторного испарителя или прибора для отгонки процедуру перегонки проводят согласно инструкции на оборудование.

В 50 см^3 аликвотной части определяют содержание ионов аммония, как указано в п. 9.2. При измерении оптической плотности используют кюветы толщиной слоя (1-5) см в зависимости от содержания ионов аммония в растворе.

После выполнения перегонки установку обязательно промывают безаммиачной водой.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую концентрацию ионов аммония NH_4^+ (мг/дм^3) в пробах воды без отгона вычисляют по формуле:

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

где С – массовая концентрация ионов аммония, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

V – объём пробы, взятый для анализа, см^3;

Vc – избыточный объём раствора сегнетовой соли, в случае добавления объёма, превышающего 1 см^3, см^3;

50 – объём, до которого разбавляется проба (объём мерной колбы), см^3.

10.2 Массовую концентрацию ионов аммония NH_4^+ (мг/дм^3) в пробах воды с учётом отгона вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50 \cdot V_{отгона}}{V \cdot V_{отгона\ ан}}, \qquad (3)$$

С – массовая концентрация ионов аммония, найденная по графику, мг/дм^3;

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

$V_{отгона}$ – отогнанный объём пробы, см^3;

$V_{отгона\ ан}$ – аликвота отогнанного объёма пробы, взятая для анализа, см^3

50 – объём, до которого разбавляется проба (объём мерной колбы), см^3.

Содержание аммонийного азота рассчитывают по формуле:

$X_{аммон\ азот} = X \cdot 0{,}7765$, где 0,7765 – коэффициент пересчета NH_4^+ в N.

10.3 За результат измерений принимают единичное значение или в случае анализа нестандартных проб сточной воды (со сложной матрицей, существенным превышением значения ПДК, по требованию заказчика и т.д) $X_{ср}$ – среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2 :

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

для которых выполняется следующее условие:

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

где r – предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации ионов аммония, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
От 0,05 до 0,10 включ.	36
Св. 0,10 до 1,0 включ.	28
Св. 1,0 до 150 включ.	20

При невыполнении условия (5) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установление окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

10.4 Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости:

$$\frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)/2} \cdot 100\% \le R, \qquad (6)$$

где X_1 и X_2 – результаты измерений массовой концентрации ионов аммония, полученные в двух лабораториях в условиях воспроизводимости, мг/дм^3;

R – предел воспроизводимости, %.

При выполнении условия (6) приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации ионов аммония, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,05 до 0,10 включ.	55
Св. 0,10 до 1,0 включ.	50
Св. 1,0 до 150 включ.	30

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Аккредитованная лаборатория оформляет результаты анализа (измерений) в протоколе испытаний с учетом требований ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009.

11.2 Результат анализа $X(X_{ср})$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$(X\ (X_{ср}) \pm \Delta)$ мг/дм^3, P=0,95,

где Δ – показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X\ (X_{ср}), \qquad (7)$$

где δ – показатель точности методики, значение которого приведено в таблице 1.

11.3 Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$(X\ (X_{ср}) \pm \Delta_л)$ мг/дм^3, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$,

где $X\ (X_{ср})$ – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

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

Примечание – При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

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

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

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории, применяя один из перечисленных ниже алгоритмов.

12.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Образцами для контроля являются рабочие пробы воды и рабочие пробы воды с введенной добавкой ионов аммония. В качестве добавки используют стандартные образцы, растворимые в анализируемой воде и содержащие аммоний-ион. Если добавка вносится в виде раствора, то она не должна значительно изменить объём исходной рабочей пробы (не более +5 % к первоначальному значению объёма).

Внесенная добавка должна увеличить значение массовой концентрации ионов аммония в рабочей пробе не менее +150 % и при этом не выйти за диапазон измерений по методике.

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К. Оперативный контроль выполняют в одной серии вместе с рутинным анализом рабочих проб.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|, \qquad (8)$$

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации ионов аммония в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов

параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (5) п. 10.3, мг/дм^3;

X_{cp} – результат анализа массовой концентрации ионов аммония в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (5) п. 10.3, мг/дм^3.

$C_д$ – величина добавки, мг/дм^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'_{cp}}^2 + \Delta_{л,X_{cp}}^2}, \quad (9)$$

где $\Delta_{л,X'_{cp}}$, $\Delta_{л,X_{cp}}$ – значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации ионов аммония в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно, мг/дм^3.

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84\ \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \le K \quad (10)$$

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

12.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = |C_{cp} - C|, \quad (11)$$

где C_{cp} – результат анализа массовой концентрации ионов аммония в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (5) раздела 10.3, мг/дм^3;

C – аттестованное значение образца для контроля, мг/дм^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л, \qquad (12)$$

где $\Delta_л$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля, мг/дм^3.

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84\ \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (13)$$

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

Методика предназначена для работы

ФГБУ ФЦАО

При использовании методики необходимо проверить действие ссылочных стандартов. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого документа с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
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

№ 88-16207-012-RA.RU.310657-2017

Методика измерений массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера,

разработанная ФГБУ «ФЦАО» (117105, г. Москва, Варшавское шоссе, 39А)

предназначенная для измерения показателей состава природных и сточных вод

и регламентированная в ПНД Ф 14.1:2:3.1-95 (издание 2017 г.) «Методика измерений массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера», утвержденная в 2017 г., на 23 л.

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 17 апреля 2017 г.

Начальник АХУ УрО РАН

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

ФГБУ ФЦАО

Лист 1 из 1

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-012-RA.RU.310657-2017
об аттестации методики (метода) измерений
массовой концентрации ионов аммония
в природных и сточных водах
фотометрическим методом с реактивом Несслера
на 1 листе
(обязательное)

Значения показателей точности измерений приведены в таблице 1. Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений массовой концентрации ионов аммония, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости измерений

Диапазон измерений массовой концентрации ионов аммония, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
От 0,05 до 0,10 включ.	39	13	20
Св. 0,10 до 1,0 включ.	35	10	18
Св. 1,0 до 150 включ.	21	7	11

Таблица 2 – Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Диапазон измерений массовой концентрации ионов аммония, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,05 до 0,10 включ.	36	55
Св. 0,10 до 1,0 включ.	28	50
Св. 1,0 до 150 включ.	20	30

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

СертиМет

gost.e-ecolog.ru