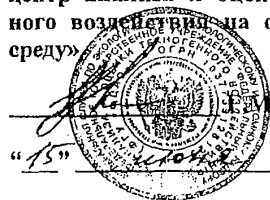


**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ,
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ**

УТВЕРЖДАЮ

**Директор ФГУ «Федеральный
центр анализа и оценки техноген-
ного воздействия на окружающую
среду»**



И.В. Цветков

2005 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

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

ПНД Ф 14.2:4.209-05

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**

**МОСКВА
2005 г.**

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

Зам. директора ФГУ «ФЦАО» –
главный метролог



С.А. Струков

АВТОРСКИЙ ЭКЗЕМПЛЯР

ЗАО «РОСА»

г. Москва

Разработчик:

Аналитический центр контроля качества воды ЗАО «РОСА»

Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7

Телефон: (095) 439-52-13

Факс: (095) 435-13-00

Код МВИ в Федеральном реестре

ФР. 1.31.2005.01521

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику фотометрического определения аммоний-ионов в пробах питьевых и природных вод при массовой концентрации от 0,05 до 4,0 мг/дм³. При концентрации аммоний-ионов свыше 1 мг/дм³ анализируемую пробу разбавляют.

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

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Таблица 1

Значения характеристик погрешности и её составляющих при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости $\pm\sigma_r(\delta)$, %)	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\pm\sigma_R(\delta)$, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при $P=0,95$), $\pm\delta_s$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при $P=0,95$), $\pm\delta$, %
От 0,05 до 0,1 вкл.	10	14	7	28
Св. 0,1 до 0,5 вкл.	8	12,5	5	25
Св. 0,5 до 4,0 вкл.	4	5	3	10

1.2. Значение показателя точности методики используют при:

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

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на измерении оптической плотности синего кристелла, образующегося в результате реакции ионов аммония с гипохлоритом натрия и салицилатом натрия в присутствии нитропруссиды натрия. Блок-схема анализа приведена в Приложении 1.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений и вспомогательное оборудование

3.1.1. Весы лабораторные по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления 0,0001 г.

3.1.2. Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или деионизованной степени чистоты 2 по ИСО 3696.

3.1.3. Государственный стандартный образец состава водного раствора ионов аммония.

3.1.4. Колбы мерные вместимостью 50, 100, 250, 500 и 1000 см³ по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

3.1.5. Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 и 20 см³ по ГОСТ 29227, 2 класс точности.

3.1.6. Пипетки с одной меткой вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ по ГОСТ 29169, 2 класс точности.

3.1.7. Часы любого типа.

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

3.1.9. стакан термостойкий вместимостью 1000 см³ по ГОСТ 25336.

3.1.10. Флаконы из темного стекла вместимостью 1000 см³.

3.1.11. Фильтры обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-95.

3.1.12. Холодильник бытовой любого типа, обеспечивающий хранение проб при температуре 2 – 10 °С.

3.1.13. Цилиндр мерный вместимостью 50, 100, 500 см³ по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

Допускается использование других средств измерения с метрологическими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных, и вспомогательных устройств с техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных.

3.2. Реактивы и материалы

3.2.1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деминерализованная по ИСО 3696 (2-ой степени чистоты). Дистиллированная вода проверяется на содержание аммоний-ионов в соответствии с п. 8.2.1.

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

3.2.3. Натрий дихлоризоцианурат (дихлоризоциануровой кислоты натриевая соль), дигидрат, ч., например, производства фирмы Мерк.

3.2.4. Натрий лимоннокислый трехзамещенный (цитрат натрия), дигидрат, ч.д.а. по ГОСТ 22280.

3.2.5. Натрий нитропруссидный, 2-водный, ч.д.а., ТУ 6-09-4224-76.

3.2.6. Натрий салициловокислый (салицилат натрия) ГФ Х ст.-437.

Допускается использовать реактивы более высокой квалификации или импортные аналоги.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

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

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

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

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа и изучивший правила эксплуатации используемого оборудования.

6. 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 |
| - частота переменного тока | (50±1) Гц |
| - напряжение в сети | (220±22) В |

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

7.1. Отбор проб осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб" и ГОСТ Р 51953-2000 "Отбор проб. Питательная вода". Отбор проб воды осуществляют в стеклянные или полиэтиленовые флаконы. Объем отбираемой пробы 250 см³.

7.2. Если определение проводят в день отбора, то пробу не консервируют. Если проба не будет проанализирована в тот же день, то её консервируют концентрированной серной кислотой из расчета 1 см³ кислоты на 1 дм³ пробы. Консервированная проба хранится не более двух суток при температуре 2–10 °С.

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

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

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка прибора

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

8.2. Приготовление растворов

8.2.1. Контроль качества дистиллированной воды

Дистиллированная вода, используемая при выполнении анализа, не должна содержать аммиак. Чтобы проверить качество дистиллированной воды проводят холостой опыт. Для этого к 40 см³ воды добавляют реактивы, как описано в п. 8.3, и измеряют оптическую плотность полученного раствора относительно дистиллированной воды в кювете с длиной поглощающего слоя 50 мм при длине волны 655 нм.

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 аммиак и не пригодна для использования.

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

1. Ионный обмен

Дистиллированную воду пропускают через колонку сильно кислой катионообменной смолы (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 $0,1 \pm 0,01 \text{ см}^3$ концентрированной серной кислоты в $1000 \pm 10 \text{ см}^3$ 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.

8.2.2. Приготовление раствора дихлоризоцианурата натрия

В термостойкий стакан вместимостью 1000 см^3 помещают 32,0 г гидроксида натрия и растворяют в 500 см^3 дистиллированной воды. Охлаждают раствор до комнатной температуры и добавляют к нему 2,00 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.

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

8.2.3. Приготовление раствора окрашивающего реактива

130 г салициловокислого натрия и 130 г дигидрата цитрата натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и растворяют приблизительно в $900 - 950 \text{ см}^3$ дистиллированной воды. В ту же колбу прибавляют 0,97 г нитропруссиды натрия и после полного его растворения доводят объём раствора водой до метки.

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

8.2.4. Приготовление основного раствора (I) с концентрацией ионов аммония 100 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 пипеткой переносят 5 см^3 раствора ГСО ионов аммония с концентрацией 1 мг/см^3 и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора один месяц при температуре $2-10^\circ\text{C}$.

8.2.5. Приготовление основного раствора (II) с концентрацией ионов аммония 10 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 пипеткой переносят 10 см^3 основного раствора ионов аммония (I) и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора 7 дней при температуре $2-10^\circ\text{C}$.

8.2.6. Приготовление рабочего раствора с концентрацией ионов аммония 1 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 пипеткой переносят 10 см^3 основного раствора ионов аммония (II) и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Раствор используют свежеприготовленным.

8.3. Установление градуировочной характеристики

МЕТОД А. Для установления градуировочной характеристики в мерные колбы вместимостью 50 см^3 помещают приблизительно $20-25 \text{ см}^3$ дистиллированной воды и прибавляют последовательно $2,00-2,50-4,00-5,00-10,0 \text{ см}^3$ рабочего раствора с концентрацией ионов аммония 1 мг/дм^3 .

МЕТОД Б. Для установления градуировочной характеристики в мерные колбы вместимостью 50 см^3 помещают приблизительно $20-25 \text{ см}^3$ дистиллированной воды и прибавляют последовательно $1,00-2,00-2,50-4,00-5,00 \text{ см}^3$ рабочего раствора с концентрацией ионов аммония 10 мг/дм^3 .

Далее (для методов А и Б) в каждую мерную колбу добавляют 4,0 см³ раствора окрашивающего реактива, содержимое колбы перемешивают и добавляют 4,0 см³ раствора дихлоризоцианурата натрия. Растворы ещё раз перемешивают. Объёмы растворов доводят дистиллированной водой до метки.

Концентрация ионов аммония в растворах при установлении градуировочной характеристики равна соответственно:

по методу А — 0,04 – 0,05 – 0,08 – 0,1 – 0,2 мг/дм³

по методу Б — 0,20 – 0,40 – 0,50 – 0,80 – 1,0 мг/дм³.

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 длиной поглощающего слоя 50 мм

по методу Б в кювете с длиной 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 концентрации аммоний-ионов (мг/дм³).

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

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по одному градуировочному раствору перед выполнением серии анализов. Градуировочную характеристику считают стабильной, если полученное значение 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. Если градуировочная характеристика вновь признана нестабильной, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием не менее 2-х других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При обнаружении отклонения хотя бы одного результата от аттестованного значения более чем на 10% градуировочную характеристику устанавливают заново.

Примечание: При необходимости допускается установление одной градуировочной характеристики в расширенном диапазоне концентраций аммоний-ионов от 0,04 до 1,0 мг/дм³. В этом случае для измерения оптической плотности используют кювету с длиной поглощающего слоя 10 мм.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Подготовка проб, содержащих взвешенные вещества

Если проба содержит визуально обнаруживаемые взвешенные вещества, её фильтруют через фильтр «синяя лента», промытый непосредственно перед анализом 100 – 300 см³ дистиллированной воды и 10 – 20 см³ анализируемой пробы.

Примечание: Объем дистиллированной воды, необходимый для промывки, устанавливают для каждой партии фильтров путем анализа промывных вод. Качество фильтрата должно соответствовать требованиям к дистиллированной воде (см. п. 8.2.1.).

9.2. Выполнение анализа

40 см³ подготовленной пробы воды или меньший объем пробы при содержании аммоний-ионов более 1 мг/дм³ наливают в мерную колбу или мерный цилиндр вместимостью 50 см³ прибавляют по 4,0 см³ растворов окрашивающего реактива и дихлоризоцианурата натрия, перемешивая содержимое после добавления каждого реактива. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

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

В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду, проведенную через весь ход анализа.

10. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию аммоний-ионов (мг/дм³) в анализируемой пробе находят по градуировочному графику, учитывая предварительное разбавление пробы по формуле:

$$C_{\text{НИИ}} = \frac{C_{\text{гр}} \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{пробы}}}$$

где $C_{\text{НИИ}}$ -- массовая концентрация аммоний-ионов в анализируемой пробе, мг/дм³;

$C_{\text{гр}}$ -- массовая концентрация аммоний-ионов, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;

$V_{\text{пробы}}$ -- объем анализируемой пробы воды, взятый для анализа, см³;

$V_{\text{к}}$ -- объем мерной колбы или цилиндра (обычно 50), см³.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты количественного анализа в протоколах анализов представляют в виде:

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

Где $\Delta = \delta \times 0,01 \times C$ значение характеристики погрешности (показателя точности) (см. табл. 1).

Результаты измерений округляют с точностью до:

при содержании от 0,05 до 4 мг/дм³ вкл. – 0,01 мг/дм³

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. В случае необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значения $r_{\text{отн.}}$ приведены в таблице 2.

12.2. В случае необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями, не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения $R_{\text{отн.}}$ приведены в таблице 2.

Таблица 2

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r , %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R , %
От 0,05 до 0,1 вкл.	28	39
Св. 0,1 до 0,5 вкл.	22	35
Св. 0,5 до 4,0 вкл.	11	14

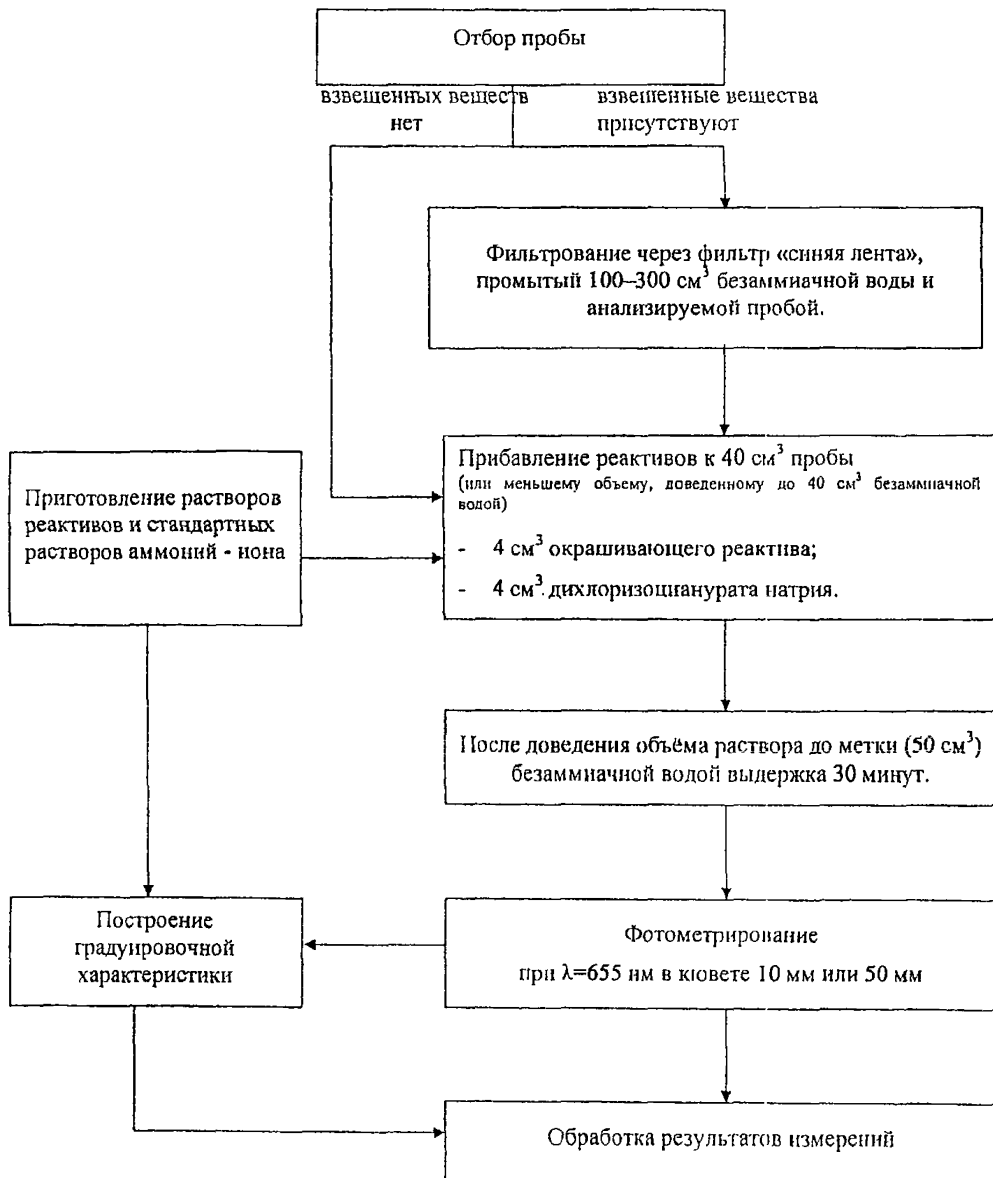
13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, промежуточной прецизионности и погрешности);
- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры).

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур (с использованием метода добавок или метода разбавления, с использованием образцов для контроля и т.п.), а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

БЛОК – СХЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АММОНИЙ – ИОНА
ИНДОФЕНОЛЬНЫМ МЕТОДОМ



1928

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО**об аттестации методики выполнения измерений****№ 223.1.01.03.33 / 2008**

Методика выполнения измерений массовых концентраций аммоний-ионов в
наименование измеряемой величины; объекта
питьевых и природных водах фотометрическим методом,
и метода измерений
разработанная Аналитическим центром контроля качества воды ЗАО "РОСА",
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.
Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов
по разработке МВИ
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ,
другие виды работ

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

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе

С.В. Медведевских

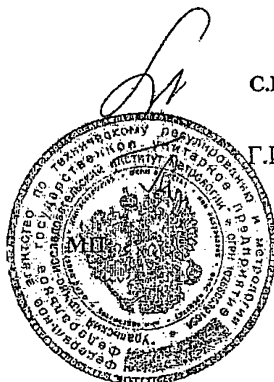
Зав. лабораторией

Г.И. Терятыев

Дата выдачи:

09.06.2008г.

Срок действия:



**Приложение к свидетельству № 223.1.01.03.33 / 2008
об аттестации методики выполнения измерений
массовых концентраций аммоний ионов в питьевых и природных водах
фотометрическим методом**

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадрати- ческое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводи- мости (относительное среднеквадрати- ческое отклонение воспроизводи- мости), σ_R , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_p$, %	Показатель точности ^{*)} (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta$, %
от 0,05 до 0,1 вкл.	10	14	7	28
св. 0,1 до 0,5 вкл.	8	12,5	5	25
св. 0,5 до 4 вкл.	4	5	3	10

2. Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , %
от 0,05 до 0,1 вкл.	39
св. 0,1 до 0,5 вкл.	35
св. 0,5 до 4 вкл.	14

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

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

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Старший научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ»



О.В. Кочергина

^{*)} Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата $k=2$