

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

УТВЕРЖДАЮ

**Директор ФГУ «Центр экологического
контроля и анализа»**



Г.М. Цветков Г.М. Цветков

август 2002 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

**СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА АММОНИЙНОГО В ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ
ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ, ОСАДКАХ, ШЛАМАХ,
АКТИВНОМ ИЛЕ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.30-02
(ФР.1.31.2005.01761)**

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**

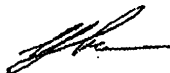


**МОСКВА 2002г.
(издание 2005 г.)**

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).
Протокол заседания НТС ФГУ «ФЦАО» от 15 августа 2005г.

Директор



Г.М.Цветков

Методика выполнения измерений аттестована Федеральным Государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»), Свидетельство об аттестации № 24-05 от 25 мая 2005 года, регистрационный код МВИ по Федеральному реестру ФР.1.31.2005.01761.

Разработчик:

НТФ «Хромос»

Адрес: 115088, г. Москва, ул. Угрешская, 2.

Телефон/факс: (499) 126 -42- 52.

моб. 8-925-411-22-73, 8-902-363-92-72, 8-906-086-21-49.

E –mail: d1264252@yandex.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 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика предназначена для измерений содержания азота аммонийного в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном или очистных сооружениях, донных отложениях природных и искусственно созданных водоемов фотометрическим методом.

Диапазон измерений массовой концентрации азота аммонийного от 10,0 мг/дм³ до 1000 мг/дм³ (или от 20 мг/кг до 2000 мг/кг в пересчете на сухое вещество).

Если в анализируемой пробе присутствуют алифатические амины, хлорамины, альдегиды, в концентрации свыше 1 мг/дм³, спирты и повышенное количество растворенных органических соединений в фильтрате (в сумме по химическому потреблению кислорода (ХПК) более 500 мг/дм³), железо (суммарное содержание) более 5 мг/дм³, сульфид-ионы свыше 1 мг/дм³ - определение проводят другими методами. Мешающее влияние солей жесткости и присутствие в пробах шламовых вод активного хлора устраняют в ходе проведения анализа. Мешающее влияние гуминовых веществ и окраски фильтрата исследуемых проб устраняют введением поправки на цветность и "холостым" опытом в ходе пробоподготовки и выполнения измерений.

2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с методикой анализа значение погрешности (и её составляющих) результатов анализа не превышает значений, приведенных в таблице 1, для соответствующих диапазонов измерений.

Таблица 1

Диапазон измерений содержания азота аммонийного	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, %, при $P=0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Предел повторяемости, r , %, $P=0,95$, $n=2$
От 10 мг/дм ³ до 1000 мг/дм ³ вкл.	11	3,5	5	10
От 20 мг/кг до 2000 мг/кг вкл.	11	3,5	5	10

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1 Средства измерений

3.1.1 Фотоколориметр, например, КФК-2, КФК-2МП, с набором стеклянных кювет. Спектральный диапазон от 315 нм до 980 нм, предел допускаемого значения основной абсолютной погрешности при измерении коэффициента пропускания (± 1)% по ТУ 3-3.1766-82;

3.1.2 Весы лабораторные общего назначения модели ВЛР-200 с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104-2001;

3.1.3 Гири по ГОСТ 7328-2001;

3.1.4 Колбы мерные 1-100-2, 1-500-2, 1-1000-2 по ГОСТ 1770-74;

3.1.5 Пипетки с одной отметкой вместимостью 1 см³, 5 см³, 10 см³ по ГОСТ 29169-91;

3.1.6 Пипетки градуированные вместимостью 2 см³ по ГОСТ 29227-91;

3.1.7 ГСО 5238-90 состава раствора ионов аммония с массовой концентрацией 1,00 мг/см³, с относительной погрешностью аттестованного значения не более (± 1) %.

3.2 Вспомогательные устройства и оборудование

3.2.1 Сушильный шкаф с терморегулятором и термометром ШСС или СНОЛ. Температура нагрева до 473 К (200°C) по ТУ 64-1-909-80;

3.2.2 Эксикатор по ГОСТ 25336-82;

3.2.3 Воронки стеклянные диаметром (13 – 15) см по ГОСТ 25336-82;

3.2.4 Стаканы химические ТС по ГОСТ 25336-82;

3.2.5 Водоструйный насос вакуумный по ГОСТ 25336-82;

3.2.6 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» диаметром (13 – 15) см по ТУ 6-09-1678-86;

3.2.7 Склянка для отбора и хранения проб объемом (500 – 5000) см³;

3.2.8 Плитка электрическая с регулятором нагрева и закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

3.2.9 Бюксы вместимостью 25-50 см³, ГОСТ 25336-82;

3.2.10 Чашка фарфоровая выпарительная вместимостью 100 см³, 500 см³, ГОСТ 9147-80

3.3 Реактивы и материалы

3.3.1 Аммоний хлористый, марки "ч.д.а" по ГОСТ 3773-72;

3.3.2 Гидроксид алюминия, марки "х.ч" по ГОСТ 11841-76;

3.3.3 Кальций хлористый гранулированный по ГОСТ 450-77;

3.3.4 Калий-натрий виннокислый (Сегнетова соль), марки "х.ч" по ГОСТ 5845-79;

3.3.5 Натрия гидроксид, марки "х.ч" по ГОСТ 4328-77;

3.3.6 Натрия карбонат, марки "ч.д.а" по ГОСТ 84-76;

3.3.7 Натрия тиосульфат пятиводный, марки "х.ч" по ГОСТ 27068-86;

- 3.3.8 Реактив Нesslerа по ТУ 6–09–2089–77;
- 3.3.9 Кислота серная, марки "х.ч" по ГОСТ 4204-77;
- 3.3.10 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;
- 3.3.11 Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6–09–1181–76;
- 3.3.12 Вата по ГОСТ 5556-81;
- 3.3.13 Марля по ГОСТ 9412-93.

Примечание - Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов, технические и метрологические характеристики которых не хуже указанных выше и обеспечивают нормируемую точность измерений.

Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на способности ионов аммония образовывать с щелочным раствором йодида ртути (I) (реактивом Нesslerа) окрашенные в желтый цвет соединения йодида ртути и измерения оптической плотности полученного комплекса при $\lambda = (400 \pm 0,5 \text{ нм})$.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

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

5.3 Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.009-90.

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.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалистов, имеющих высшее или среднее специальное образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедших соответствующий инструктаж, освоивших метод в процессе тренировки.

7 УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 Условия окружающей среды, при которых обеспечивается требуемая точность измерений, следующие:

Атмосферное давление, кПа	(84 – 106);
(мм рт.ст.)	(730 – 780);
Температура воздуха, °С	(20 ± 5);

Относительная влажность воздуха, %	не более 80 ;
Напряжение питания электросети, В	(220 ⁺²² ₋₃₃);
Частота переменного тока, Гц	(50 ± 1).

7.2 В помещении, где выполняют измерения массовой концентрации ионов аммония, не следует проводить работы, связанные с применением аммиака и щелочных растворов солей аммония.

Посуду, используемую при приготовлении растворов и выполнении измерений, тщательно ополаскивают безаммиачной водой. Не допускается в одной комнате проводить определение массовой концентрации азота аммонийного и массовой концентрации фенолов.

7.3 Посуду, используемую для определения азота аммонийного, не используют для других работ.

8 ОТБОР ПРОБ

8.1 Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Метод отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа», ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа их загрязнения», а также в соответствии с методическими рекомендациями ПНД Ф 12.1:2.2:2.3.2-03 «Отбор проб отходов промышленного производства и потребления, почв, грунтов, осадков биологических очистных сооружений, шламов промышленных сточных вод, донных отложений искусственно созданных водоемов, прудов - накопителей и гидротехнических сооружений» (ОАО «Каустик», НТФ «Хромос», 1999г.).

8.2 Пробы твердых отходов, осадки с иловых и шламовых площадок отбирают методом точечных проб, послойно с глубины (0 - 5) см, (5 - 20) см, (20 см – не более 1 м), массой не менее 200 г каждая.

Точечные пробы отбирают на пробной площадке послойно с таким расчетом, чтобы каждая проба представляла собой часть осадка, типичного для очистных сооружений.

Пробы отбирают ножом или шпателем из прикопок или зачерпыванием пробоотборником.

Для анализа объединенную пробу составляют путем смешивания не менее чем из пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг.

8.3 Пробы жидких осадков отбирают из трубопроводов или других технологических сооружений с учетом конструкции:

- осадок после отстойников, илоуплотнителей, метантенков отбирают из трубопровода при перекачивании осадка в приемник, не ранее чем через 10 минут работы перекачивающего насоса;

- иловую жидкость отбирают зачерпыванием из распредаши.

(3 – 4) точечные пробы осадков объемом не менее 500 см^3 каждая отбирают с интервалом 10 минут. Сливают в ведро, тщательно перемешивают. Для анализа отбирают объединенную пробу в отдельные стеклянные сосуды вместимостью $(0,5 - 2) \text{ дм}^3$.

8.4 Измерения проводят в день отбора пробы, в противном случае пробу хранят в холодильнике при температуре $(0 - 4) \text{ }^\circ\text{C}$ не более суток или консервируют (жидкую пробу), добавив $0,5 \text{ см}^3$ раствора серной кислоты (в объемном соотношении вода: серная кислота 1:1) на 1 дм^3 пробы. Законсервированные пробы хранят не более 4 суток.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Подготовка проб к анализу

При анализе законсервированных серной кислотой проб рН пробы доводят до значения $(6 - 7)$ ед. рН по универсальной индикаторной бумаге с помощью раствора гидроксида натрия с массовой долей 1,5 %.

Перед определением массовой концентрации ионов аммония пробы фильтруют через бумажные фильтры "белая лента" или ватно-марлевый фильтр, предварительно промытые безаммиачной водой. При фильтровании первую порцию фильтрата отбрасывают.

9.2 Приготовление растворов

9.2.1 Приготовление раствора серной кислоты (1:1)

В колбу вместимостью 100 см^3 с небольшим количеством дистиллированной воды добавляют 50 см^3 серной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Срок хранения 2 месяца.

9.2.2 Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 1,5 %

$1,50 \text{ г}$ гидроксида натрия (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) растворяют в $98,5 \text{ см}^3$ дистиллированной воды.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 2 месяца.

9.2.3 Приготовление раствора карбоната натрия с массовой долей 1,5 %

$1,50 \text{ г}$ карбоната натрия (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) растворяют в $98,5 \text{ см}^3$ дистиллированной воды.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 2 месяца.

9.2.4 Приготовление безаммиачной воды

К 1 дм³ дистиллированной воды добавляют 1 см³ раствора гидроксида натрия с массовой долей 1,5 % и 1 см³ раствора карбоната натрия с массовой долей 1,5 %. Кипятят в открытой колбе или стакане до уменьшения объема вдвое. Полученную воду проверяют на наличие аммиака реактивом Несслера и используют для приготовления реактивов и разбавления проб.

Безаммиачную воду хранят в полиэтиленовой посуде не более недели.

9.2.5 Приготовление раствора тиосульфата натрия

3,50 г тиосульфата натрия (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) растворяют в 500 см³ безаммиачной воды. Переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, хорошо перемешивают и доводят объем раствора до метки безаммиачной водой.

Раствор хранят в склянке из темного стекла не более 3-х месяцев.

9.2.6 Приготовление раствора калия-натрия виннокислого (Сегнетова соль)

50,00 г калия натрия виннокислого (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) растворяют в 50 см³ безаммиачной воды при температуре не более 60 °С, охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки безаммиачной водой, далее отфильтровывают через фильтр "белая лента".

Проверяют на полноту осаждения аммиака: к профильтрованному реактиву прибавляют 6 см³ реактива Несслера. После осветления реактив готов к применению.

Хранят в склянке из темного стекла в защищенном от света месте не более 1 года.

9.3 Приготовление градуировочных растворов

9.3.1 Приготовление исходного градуировочного раствора ионов аммония

Исходный градуировочный раствор ионов аммония с массовой концентрацией 1,00 мг/см³ NH₄⁺ готовят из ГСО в соответствии с инструкцией по его применению.

При отсутствии ГСО допускается приготовление исходного градуировочного раствора из соли хлорида аммония по ГОСТ 4212-76.

(3 – 5) г хлорида аммония помещают в бюкс и высушивают в сушильном шкафу при температуре (100 - 105) °С в течение (30 – 40) минут. Доводят до постоянной массы. Охлаждают в эксикаторе (40 – 50) минут. Навеску 2,9650 г хлорида аммония (результат взвешивания записывают до четвертого десятичного знака) количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и растворяют в безаммиачной воде. Объем раствора

доводят до метки безаммиачной водой. Прибавляют 2 см³ хлороформа. 1 см³ полученного раствора содержит 1,00 мг ионов аммония.

Раствор устойчив в течение 1 года.

9.3.2 Приготовление градуировочного раствора ионов аммония с массовой концентрацией 0,01 мг/см³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ градуированной пипеткой вносят 1 см³ исходного градуировочного раствора с массовой концентрацией ионов аммония 1,00 мг/см³, доводят объем раствора до метки безаммиачной водой.

Раствор используют свежеприготовленным.

9.4 Определение градуировочного коэффициента

Готовят серию градуировочных растворов с содержанием ионов аммония от 0,01 мг до 0,14 мг в 100 см³.

В мерные колбы вместимостью 100 см³, наполовину заполненные безаммиачной водой, приливают (0,00; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0) см³ градуировочного раствора с массовой концентрацией ионов аммония 0,01 мг/см³.

Доводят объем растворов до (60 – 80) см³ безаммиачной водой.

Пипеткой с одной отметкой добавляют 1 см³ раствора Сегнетовой соли, перемешивают. Затем добавляют 1 см³ реактива Несслера. Перемешивают, объем раствора доводят до метки безаммиачной водой.

Содержание ионов аммония в полученных растворах соответственно равно 0,0 ("холостое" определение); 0,01; 0,02; 0,04; 0,05; 0,08; 0,10; 0,12; 0,14 мг в 100 см³.

Через 10 минут после прибавления реактива Несслера измеряют оптическую плотность в кюветках с толщиной оптического слоя 3 см по отношению к холостой пробе при $\lambda = (400 \pm 0,5)$ нм.

Измерение по 9 градуировочным растворам выполняют не менее 3 раз. При этом градуировочный раствор ионов аммония с массовой концентрацией 0,01 мг/см³ по п.9.3.2 готовят заново для каждой серии измерений.

По полученным данным методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент по формуле (1)

$$K = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i \bar{D}_i)}{\sum_{i=1}^n \bar{D}_i^2}, \quad (1)$$

где \bar{D}_i – среднее значение оптической плотности для каждого i -го градуировочного раствора;

X_i – содержание ионов аммония в i -том градуировочном растворе, г.

Градуировочный коэффициент используют для обработки результатов измерений лишь в диапазоне оптических плотностей, полученных при выполнении градуировки.

9.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочного коэффициента проводят по трем градуировочным растворам (соответствующим 0,01; 0,08 и 0,14 мг в 100 см³). По полученным данным рассчитывают градуировочный коэффициент К: при отклонении полученного значения от первоначального более чем на 5 % повторяют все операции по п.9.4 и рассчитывают новый градуировочный коэффициент.

Периодичность контроля при постоянной работе приборов - не реже одного раза в месяц; при периодической работе - перед началом проведения работ, а также после проверки приборов, перемещения приборов, использования новой партии реактивов.

Градуировочный коэффициент используют для обработки результатов измерений лишь в диапазоне оптических плотностей, полученных при выполнении градуировки.

9.6 Определение влажности

Влажность следует определять как отношение массы воды, удаленной из осадка (шлама) высушиванием до постоянной массы, к массе влажного осадка, шлама.

Пробу твердых отходов, осадка, шлама, донных отложений, отобранную согласно п.8 тщательно перемешивают. Делят анализируемую пробу на две равные части. Одну часть анализируют в соответствии с п. 10.

Из второй части пробы отбирают навеску 100,0 г (для жидких осадков) и (5-20) г (для твердых отходов) для определения влажности. Пробу помещают в заранее высушенный, взвешенный и пронумерованный бюкс и плотно закрывают крышкой (или в выпарительную чашку). Пробу жидких осадков (шламов) предварительно выпаривают на водяной бане досуха.

Бюкс открывают и вместе с крышкой (или выпарительную чашку) помещают в нагретый сушильный шкаф и высушивают при температуре $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение $(5 \pm 0,2)$ часов. Охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе в течение (30 ± 2) мин, взвешивают с точностью до второго десятичного знака.

Снова помещают бюкс (или выпарительную чашку) в сушильный шкаф с температурой $t = (105 \pm 2)^\circ\text{C}$ на (30 ± 2) мин, охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе в течение (30 ± 2) мин и взвешивают с точностью до второго десятичного знака.

Высушивание проводят до получения разности масс высушенного осадка в бюксе (выпарительной чашке) при двух последующих взвешиваниях не более 0,02 г.

Если при повторном взвешивании пробы наблюдается увеличение массы, то за результат принимают наименьшую массу.

Влажность анализируемой пробы W , в долях единицы, вычисляют по формуле (2)

$$W = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1}, \quad (2)$$

где m_1 - масса влажной пробы, (разность масс бюкса (фарфоровой чашки) с влажным осадком и пустого бюкса (фарфоровой чашки) г;

m_2 - масса пробы, высушенной при $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$, (разность масс бюкса (фарфоровой чашки) с высушенной пробой и пустого бюкса (фарфоровой чашки) г.

9.7 Устранение мешающих влияний

9.7.1 Мешающее влияние жесткости воды устраняют добавлением раствора Сегнетовой соли. Если после добавления 1 см^3 соли мутность не исчезает, допускается увеличить объем добавленного реактива до $(4 - 6) \text{ см}^3$ (одновременно увеличивая объем добавленного реактива и в «холостую пробу»). При наличии стойкой мутности необходимо внесение поправки.

9.7.2 Мешающее влияние активного хлора устраняют, добавляя раствор тиосульфата натрия с массовой долей 1,5 % к фильтрату до внесения основных реактивов. Для удаления 0,5 мг хлора необходимо добавить 1 см^3 реагента.

9.7.3 В случае анализа осадков и шламов по п.10.5 объем растворов, применяемых для удаления мешающих влияний, необходимо учесть в расчетной формуле (6), т. е. прибавить к V_2 (см.п.11.2).

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Пробы с влажностью более 90 % объемом не менее 100 см^3 отфильтровывают через обеззоленный фильтр "белая лента" диаметром $(9 - 15) \text{ см}$. Для ускорения фильтрации допускается применение водоструйного насоса. При наличии стойкой мути фильтрата пробу отфильтровывают дополнительно через ватно-марлевый фильтр. При невозможности устранить мутность и цветность пробы проводят определение поправки.

Ватно-марлевый фильтр для фильтрации осадков и шламов состоит из слоя ваты, плотно уложенного по диаметру воронки слоем в 1 см. С двух сторон вата закрывается двумя слоями марли.

Ватно-марлевый фильтр укладывают поверх бумажного в соответствующую фильтровальную воронку и промывают 100 см^3 безаммиачной воды.

10.2 В зависимости от содержания азота аммонийного в фильтрате (оптимальная концентрация для измерений на фотоколориметре находится в пределах до 0,14 мг NH_4^+ в пробе), отбирают 1,0 – 80,0 см³ пробы в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводя объем раствора, где это требуется, до 80 см³ безаммиачной водой. Добавляют 1 см³ раствора Сегнетовой соли, перемешивают. Затем добавляют 1 см³ реактива Несслера. Перемешивают и доводят объем раствора до метки безаммиачной водой.

Через 10 минут после прибавления реактива Несслера измеряют оптическую плотность раствора в кюветах с толщиной оптического слоя 3 см, при $\lambda = (400 \pm 5)$ нм по отношению к "холостой" пробе (безаммиачная вода, обработанная в аналогичных условиях с анализируемой пробой). Определение оптической плотности выполняют 2 раза.

Если полученная оптическая плотность превышает оптическую плотность градуировочного раствора с содержанием 0,14 мг/100 см³, фильтрат исходной пробы разбавляют не более чем в (5 – 10) раз и повторяют измерения.

10.3 При наличии стойкой мутности и цветности пробы проводят поправку. Для этого объем пробы, соответствующий аликвоте (по п.10.2), доводят до метки безаммиачной водой и измеряют его оптическую плотность $D_{\text{попр}}$ относительно безаммиачной воды. Оптическую плотность «холостой пробы» D_x также измеряют относительно безаммиачной воды. Раствор, полученный по п.10.2, фотометрируют тоже по отношению к безаммиачной воде – $D_n = D_{\text{раб}}$.

При вычислении результатов по п. 11.1 учитывают поправку:

$$D_{\text{ист}} = D_{\text{раб}} - D_{\text{попр}} - D_{\text{хол}}, \quad (3)$$

10.4 При анализе образцов, имеющих влажность более 90 %, и получении результатов на 1 кг сухого вещества, измерения проводят следующим образом:

- исследуемую пробу тщательно (в течение 5 - 7 минут) перемешивают;
- пробу делят на 2 части;
- из одной части готовят навеску 100,00 г (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) для определения влажности (п.9.6);
- из другой части готовят навеску 100,00 г (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) для определения массовой концентрации ионов аммония и проводят выполнение измерений по п.п.10.1-10.3.

10.5 При анализе образцов, имеющих влажность менее 90%, измерения проводят следующим образом:

- исследуемую пробу тщательно (в течение 5 - 7 минут) перемешивают;
- пробу делят на 2 части;
- из одной части пробы готовят навеску 100,00 г (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) для определения влажности (п.9.6);

- из второй части пробы отбирают навеску 100 г пробы (результат взвешивания записывают до целого числа) и готовят водную вытяжку для определения массовой концентрации азота аммонийного.

Водную вытяжку готовят следующим образом:

– после определения содержания влаги в исследуемом образце по п.9.6 в пробу добавляют такое количество безаммиачной дистиллированной воды, чтобы массовая доля влаги в образце составила не менее 90 % и объем полученной пробы составил 200 см^3 .

- объем прибавляемой воды, $V_2, \text{ см}^3$, точно измеряют и записывают.

Склянку с водной вытяжкой закрывают пробкой и взбалтывают в течение 2 часов. Далее проводят измерение массовой концентрации ионов аммония по п.п.10.1-10.3.

При выполнении анализа используют 2 параллельные пробы.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Массовую концентрацию ионов аммония (NH_4^+), мг/дм^3 , в пробах с влажностью более 90 % рассчитывают по формуле (4)

$$X_{\text{NH}_4} = \frac{D \cdot K \cdot 1000}{V}, \quad (4)$$

где D – оптическая плотность по шкале фотокolorиметра;

K – градуировочный коэффициент, рассчитанный по п.9.4;

V – объем анализируемой пробы (фильтрата осадка), см^3 .

Если фильтрат пробы был дополнительно разбавлен, результат анализа умножают на кратность разбавления.

Массовую концентрацию азота аммонийного (N) рассчитывают по формуле (5)

$$X_{(N^{+5})} = 0,78 \cdot X_{\text{NH}_4}, \quad (5)$$

11.2 Массовую долю ионов аммония (NH_4^+), мг/кг (по сухому веществу) в пробах с влажностью менее 90 %, рассчитывают по формуле (6)

$$X_{\text{NH}_4} = \frac{K \cdot D \cdot 1000 \cdot V_2}{m_1 \cdot (1 - W) \cdot V_1}, \quad (6)$$

где D – оптическая плотность по шкале фотокolorиметра;

K – градуировочный коэффициент, рассчитанный по п.9.4;

$m_1 \cdot (1 - W)$ – масса сухого вещества, взятого для анализа с учетом содержания влаги, г;

V_1 – объем пробы (водной вытяжки), взятый для фотоколориметрирования, см³;

V_2 – объем безаммиачной воды, взятый для доведения влажности пробы до 90%, см³.

11.3 За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости (7)

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq r, \quad (7)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных определений содержания ионов аммония, мг/дм³ (млн⁻¹);

r – значение предела повторяемости (таблица 1), %.

11.4 Если условие (7) не выполняется, получают еще два результата в полном соответствии с данной методикой. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие (8)

$$\frac{4 \cdot |X_{\max} - X_{\min}| \cdot 100}{(X_1 + X_2 + X_3 + X_4)} \leq CR_{0,95}(n) \quad (8)$$

где X_{\max}, X_{\min} – максимальное и минимальное значения содержания ионов аммония из полученных четырех результатов параллельных определений, мг/дм³ (млн⁻¹);

$CR_{0,95}(n)$ – значение критического диапазона для уровня вероятности $P=0,95$ и n – результатов определений.

$$CR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma,$$

Для $n=4$

$$CR_{0,95} = 3,6 \cdot \sigma, \quad (9)$$

Если условие (8) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями МВИ.

11.5 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\bar{X} \pm 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{X}, \text{ при } P=0,95,$$

где \bar{X} – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми (п.п. 11.3 - 11.4), мг/дм³ (млн⁻¹).

δ – границы относительной погрешности измерений, % (таблица 1).

В случае, если полученный результат анализа ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующую запись в журнале:

«содержание азота аммонийного менее 10 мг/дм^3 (менее 20 млн^{-1})».

«содержание азота аммонийного более 1000 мг/дм^3 (более 2000 млн^{-1})».

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности по п.6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6 и показателя правильности по п.6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

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

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышение предела действия или регулярное превышение предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

119361 Москва, Озёрная ул., д. 46

E-mail: analyt-vm@vniims.ru

Тел. (095) 437 9419

Факс: (095) 437 5666

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 24-05

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

Методика выполнения измерений содержания азота аммонийного в твёрдых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле донных отложениях фотометрическим методом

Методика выполнения измерений содержания азота аммонийного в твёрдых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле донных отложениях фотометрическим методом, разработанная НТФ "Хромос" и ОАО "Каустик", аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–96 и ГОСТ Р ИСО 5725–2002 (Части 1-6).

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований МВИ.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на обороте настоящего свидетельства.

При реализации методики в лаборатории обеспечивают контроль стабильности результатов анализа на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности и показателя правильности.

Дата выдачи

25 мая 2005 года

Заместитель директора



В. Н. Яншин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Диапазон измерений содержания азота аммонийного, (мг/кг)	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, %, при $P=0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_p , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Предел повторяемости, r , %, $P=0,95$, $n=2$
От 10 мг/дм ³ до 1000 мг/дм ³ вкл.	11	3,5	5	10
От 20 млн ⁻¹ до 2000 млн ⁻¹ вкл.	11	3,5	5	10

Начальник сектора



О. Л. Рутенберг