

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

УТВЕРЖДАЮ

**И.о. директора ФГБУ «Федеральный
центр анализа и оценки техногенного
воздействия»**



А.Г.Кудрявцев

15 ноября 2017 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

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

ПНД Ф 14.2:4.209-05

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**

**МОСКВА
(издание 2017 г.)**

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

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

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

Методика зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений. Информация о методике представлена на сайтах www.fundmetrology.ru в разделе «Сведения об аттестованных методиках (методах) измерений» и www.rossalab.ru в разделе «Методики анализа».

Заместитель директора ФГБУ «ФЦАО»



А.Б. Сучков

Разработчик:

© ЗАО «РОСА», 2005

Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, 7, стр. 35

Телефон: (495) 502-44-22, телефон/факс: (495) 439-52-13

[http:// www.rossalab.ru](http://www.rossalab.ru)

e-mail: quality@rossalab.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 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

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

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

Диапазон измерений массовой концентрации аммоний-ионов составляет от 0,05 до 4,0 мг/дм³. При массовой 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.

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

Блок-схема проведения анализа приведена в приложении А.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

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

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

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

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

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

5.1.2 Дозаторы лабораторные настольные (устанавливаемые на сосуд) и ручные, одноканальные с фиксированным или варьируемым объемом дозирования от 1 до 5 см³, с погрешностью дозирования не более 1 % по ГОСТ 28311.

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

5.1.4 Часы или таймер лабораторный любого типа.

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

5.1.6 Мешалка магнитная любого типа.

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

5.2 Лабораторная посуда

5.2.1 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

5.2.2 Колбы мерные вместимостью 50; 100 и 1000 см³ по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

5.2.3 Пипетки градуированные вместимостью 2 и 5 см³ по ГОСТ 29227, 2 класс точности.

5.2.4 Пипетки с одной отметкой вместимостью 1; 2; 5 и 10 см³ по ГОСТ 29169, 2 класс точности.

5.2.5 стакан термостойкий вместимостью 1000 см³ по ГОСТ 25336.

5.2.6 Флаконы из темного стекла вместимостью 1000 см³.

5.2.7 Цилиндры мерные вместимостью 50; 500 и 1000 см³ по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

5.3 Реактивы и материалы

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

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

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

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

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

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

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

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

5.4 Стандартные образцы. Аттестованные растворы. Вещества гарантированной чистоты

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

Примечания –

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

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

6 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

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

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

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

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

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

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

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

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

9.1 Отбор проб осуществляют в соответствии с ГОСТ 31861 и ГОСТ Р 56237. Пробы снега отбирают в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и переводят в талую воду при комнатной температуре. Отбор проб воды осуществляют в стеклянные или полиэтиленовые флаконы. Объем отбираемой пробы воды должен быть не менее 250 см³.

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

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

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

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

10.1 Подготовка прибора

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

10.2 Приготовление растворов

10.2.1 Контроль качества дистиллированной воды

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

проводят в соответствии с требованиями внутренних документов лаборатории, устанавливающих порядок и периодичность контроля. Для проверки качества дистиллированной воды к 40 см³ воды добавляют реактивы, как описано в п. 11.2, и измеряют оптическую плотность полученного раствора относительно дистиллированной воды при длине волны 655 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм. Значение оптической плотности не должно превышать 0,2 ед. абс. Дистиллированную воду, отвечающую указанным требованиям, используют для приготовления растворов реактивов и для разбавления пробы.

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

П р и м е ч а н и е – Для получения дистиллированной воды лучшего качества её дополнительно очищают одним из двух способов:

1 Ионообменный способ

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

2 Дистилляция

Добавляют (0,10 ± 0,01) см³ концентрированной серной кислоты в (1000 ± 10) см³ дистиллированной воды и перегоняют повторно в полностью стеклянном приборе. Удаляют первые 50 см³ дистиллята, а затем собирают дистиллят в стеклянную колбу и закрывают стеклянной пробкой на шлифе. Добавляют приблизительно 10 г сильно кислой катионообменной смолы (в Н⁺ форме) на каждый литр собранного дистиллята.

10.2.2 Раствор дихлоризоцианурата натрия

В стеклянный термостойкий стакан вместимостью 1000 см³ помещают (32,0 ± 0,1) г гидроксида натрия и растворяют в 500 см³ дистиллированной воды. Охлаждают раствор до комнатной температуры и добавляют к нему (2,00 ± 0,02) г дигидрата дихлоризоцианурата натрия. После полного растворения реактива раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки, перемешивают.

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

10.2.3 Раствор окрашивающего реактива

(130 ± 1) г салициловокислого натрия и (130 ± 1) г дигидрата цитрата натрия (или (158 ± 1) г цитрата натрия 5,5-водного) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в (900 – 950) см³ дистиллированной воды. В ту же колбу прибавляют (0,970 ± 0,005) г нитропруссиды натрия и после полного его растворения доводят объём раствора дистиллированной водой до метки, перемешивают.

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

10.2.4 Основной раствор аммоний-ионов массовой концентрации 100 мг/дм³

Основной раствор аммоний-ионов массовой концентрации 100 мг/дм³ готовят из стандартного образца (СО) в соответствии с инструкцией по его применению. Срок хранения раствора – один месяц при температуре (2 – 10) °С.

10.2.5 Рабочий раствор аммоний-ионов (I) массовой концентрации 10 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой вносят 10 см³ основного раствора аммоний-ионов, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения раствора – 7 дней при температуре (2 – 10) °С.

10.2.6 Рабочий раствор аммоний-ионов (II) массовой концентрации 1 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой вносят 10 см³ рабочего раствора аммоний-ионов (I), доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

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

10.3 Установление градуировочной характеристики

МЕТОД А. Для установления градуировочной характеристики в мерные колбы вместимостью 50 см³ помещают (20 – 25) см³ дистиллированной воды и вносят 2,00 – 2,50 – 4,00 – 5,00 – 10,0 см³ рабочего раствора аммоний-ионов (II) массовой концентрации 1 мг/дм³.

МЕТОД Б. Для установления градуировочной характеристики в мерные колбы вместимостью 50 см³ помещают (20 – 25) см³ дистиллированной воды и вносят 1,00 – 2,00 – 2,50 – 4,00 – 5,00 см³ рабочего раствора аммоний-ионов (I) массовой концентрации 10 мг/дм³.

Далее (для методов А и Б) в каждую мерную колбу с градуировочными растворами добавляют 4,0 см³ раствора окрашивающего реактива, содержимое колбы перемешивают, затем добавляют 4,0 см³ раствора дихлоризоцианурата натрия и снова перемешивают. Объемы растворов доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Растворы для установления градуировочной характеристики используют свежеприготовленными.

Массовые концентрации ионов аммония в приготовленных градуировочных растворах равны соответственно:

по методу А — 0,04 – 0,05 – 0,08 – 0,10 – 0,20 мг/дм³

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

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

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

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

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

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

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

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

10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Подготовка проб, содержащих взвешенные вещества

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

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

11.2 Выполнение анализа

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

4,0 см³ раствора окрашивающего реактива и 4,0 см³ раствора дихлоризоцианурата натрия, хорошо перемешивая содержимое после добавления каждого реактива. Объём раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. При содержании аммоний-ионов более 1 мг/дм³ берут меньший объём пробы.

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

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

12 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

При отсутствии компьютерной программы массовую концентрацию аммоний-ионов (X , мг/дм³) в анализируемой пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C_{\text{гр}} \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{пробы}}}, \quad (1)$$

где

X – массовая концентрация аммоний-ионов в анализируемой пробе, мг/дм³;

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

$V_{\text{пробы}}$ – объём пробы воды, взятый для анализа, см³;

$V_{\text{к}}$ – объём мерной колбы или цилиндра (50 см³), см³.

При необходимости представления результата анализа в пересчете на массовую концентрацию азота аммонийного (X_{N} , мг/дм³), его рассчитывают по формуле:

$$X_{\text{N}} = X \cdot 0,7765. \quad (2)$$

где X – массовая концентрация аммоний-ионов в пробе, рассчитанная по формуле (1), мг/дм³.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X, \quad (3)$$

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

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

$$\text{от } 0,05 \text{ до } 4 \text{ мг/дм}^3 \text{ вкл.} - 0,01 \text{ мг/дм}^3$$

14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

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

Значения пределов повторяемости (r) приведены в таблице 2.

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

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

Результаты измерений считают приемлемыми (согласующимися) при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_{\text{лаб1}} - X_{\text{лаб2}}|}{X_{\text{лаб1}} + X_{\text{лаб2}}} \leq R \quad (5)$$

Значения пределов воспроизводимости (R) приведены в таблице 2.

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

Т а б л и ц а 2 – Относительные пределы повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности 0,95

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

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

15.2.1 Контроль точности результатов измерений с применением образцов для контроля

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

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры (K_k) с нормативом контроля (K).

Результат контрольной процедуры K_k (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$K_k = |X - C|, \quad (6)$$

где

X – результат контрольного измерения массовой концентрации аммоний-ионов в образце для контроля, мг/дм³;

C – аттестованное значение массовой концентрации аммоний-ионов в образце для контроля, мг/дм³.

Норматив контроля K (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_{\text{л}}, \quad (7)$$

где $\Delta_{\text{л}}$ – характеристика абсолютной погрешности аттестованного значения массовой концентрации аммоний-ионов в образце для контроля, установленная в лаборатории при реализации методики, мг/дм³.

П р и м е ч а н и е – Допускается $\Delta_{\text{л}}$ рассчитывать по формуле

$$\Delta_{\text{л}} = 0,84 \cdot \Delta, \quad (8)$$

где Δ – приписанная характеристика абсолютной погрешности методики измерений, рассчитанная по формуле (3) для аттестованного значения массовой концентрации аммоний-ионов в образце для контроля, мг/дм³.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_{\text{к}} \leq K. \quad (9)$$

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

15.2.2 Контроль точности результатов измерений с применением метода добавок

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

Результат контрольной процедуры $K_{\text{к}}$ (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$K_{\text{к}} = |X_2 - X_1 - C_{\text{д}}|, \quad (10)$$

где

X_1 – результат контрольного измерения массовой концентрации аммоний-ионов рабочей пробы, мг/дм³;

X_2 – результат контрольного измерения массовой концентрации аммоний-ионов рабочей пробы с добавкой, мг/дм³;

C – массовая концентрация добавки аммоний-ионов, мг/дм³;

Норматив контроля K (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{\text{ЛХ}_1})^2 + (\Delta_{\text{ЛХ}_2})^2}, \quad (11)$$

где

$\Delta_{\text{ЛХ}_1}$ – характеристика абсолютной погрешности аттестованного значения массовой концентрации аммоний-ионов в рабочей пробе, мг/дм³;

$\Delta_{\text{ЛХ}_2}$ – характеристика абсолютной погрешности аттестованного значения массовой концентрации аммоний-ионов в рабочей пробе с добавкой, мг/дм³.

Примечание – Допускается $\Delta_{\text{ЛХ}_1}$ и $\Delta_{\text{ЛХ}_2}$ рассчитывать по формуле

$$\Delta_{\text{ЛХ}_n} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{Х}_n}, \quad (12)$$

где $\Delta_{\text{Х}_n}$ – приписанная характеристика абсолютной погрешности методики измерений, рассчитанная по формуле (3) для значения массовой концентрации аммоний-ионов в рабочей пробе и в рабочей пробе с добавкой, мг/дм³.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_k \leq K. \quad (13)$$

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

15.2.3 Контроль точности результатов измерений с применением метода разбавления

Образцами для контроля являются реальные пробы воды.

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

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

где

X_1 – результат контрольного измерения массовой концентрации аммоний-ионов рабочей пробы, мг/дм³;

X_2 – результат контрольного измерения массовой концентрации аммоний-ионов разбавленной рабочей пробы, мг/дм³;

η – коэффициент разбавлений рабочей пробы.

Норматив контроля K (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\eta^2 (\Delta_{\text{ЛХ}_2})^2 + (\Delta_{\text{ЛХ}_1})^2}, \quad (15)$$

где

$\Delta_{\text{ЛХ}_1}$ – значение характеристики погрешности измерения массовой концентрации аммоний-ионов в рабочей пробе, мг/дм³;

$\Delta_{\text{ЛХ}_2}$ – значение характеристики погрешности измерения массовой концентрации аммоний-ионов в разбавленной рабочей пробе, мг/дм³.

Примечание – Допускается $\Delta_{\text{ЛХ}_1}$ и $\Delta_{\text{ЛХ}_2}$ рассчитывать по формуле

$$\Delta_{\text{ЛХ}_n} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{Х}_n}, \quad (16)$$

где $\Delta_{\text{Х}_n}$ – приписанная характеристика абсолютной погрешности методики измерений, рассчитанная по формуле (3) для значения массовой концентрации аммоний-ионов в рабочей пробе и в разбавленной рабочей пробе, мг/дм³.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_k \leq K. \quad (17)$$

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

БЛОК-СХЕМА ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

