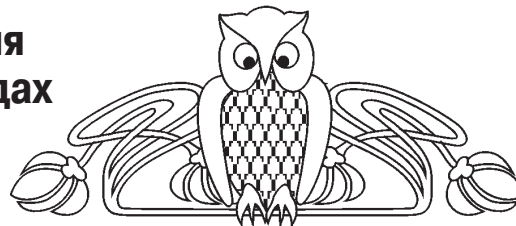




УДК 543.554.6

Усовершенствование методики потенциометрического определения ионов аммония в поверхностных водах для проб с высокой концентрацией



В. М. Шатунов, А. И. Фокина, Т. Я. Ашихмина

Шатунов Владислав Михайлович, химик-эксперт санитарно-гигиенической лаборатории по исследованию воды и почвы, ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Кировской области», Киров, vladislav.shat@yandex.ru

Фокина Анна Ивановна, кандидат биологических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и методики обучения химии Института химии и экологии, Вятский государственный университет, Киров, annushka-fokina@mail.ru

Тамара Яковлевна Ашихмина, доктор технических наук, сотрудник лаборатории биомониторинга, Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Сыктывкар, usr08619@vyatsu.ru

Проблема выбора метода определения ионов аммония в концентрациях выше 1 г/дм³ в поверхностных водах как в сложной матрице является одной из важных проблем мониторинга состояния водных объектов, загрязненных солями аммония. Решение данной проблемы позволит достоверно оценить экологическое состояние водоемов и степень снижения нагрузки на окружающую среду в ходе мероприятий по устранению загрязнения. Потенциометрические методы обладают высокой точностью, чувствительностью, экономичны и дают возможность проводить определение аналита в мутных и окрашенных матрицах, поэтому потенциометрические методы анализа могут быть использованы для определения ионов аммония в поверхностных водах из-за их очевидных преимуществ. Однако существующие методики потенциометрического определения имеют ряд недостатков, например высокие затраты времени и низкую воспроизводимость ввиду предварительной перегонки. Кроме того, высокие концентрации ионов аммония и сложность состава поверхностных вод создают проблемы при применении метода градуировочного графика, так как при определении приходится прибегать к многократному разведению, что вносит ошибку в результат определения. Исследована возможность применения метода добавок совместно с разведением. Представлены основные результаты валидационного исследования усовершенствованной методики количественного определения концентраций ионов аммония в диапазоне от 2,0 г/дм³ до 9,0 г/дм³ потенциометрическим методом с применением метода добавок совместно с разведением. Установлены значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики, которые равны 6, 10 и 26% соответственно. Установлена незначительная разница в величинах точности результатов, полученных с помощью усовершенствованной методики и методики-прототипа.

Ключевые слова: ион аммония, поверхностные воды, потенциометрия, метод добавок, валидация.

Поступила в редакцию: 24.09.2019 / Принята: 15.11.2019 / Опубликована: 31.08.2020

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-268-274>

Концентрация ионов аммония – один из важных показателей санитарно-гигиенического и экологического состояния поверхностных вод суши. Организация и проведение режимных наблюдений за состоянием и загрязнением поверхностных вод суши на сегодня осуществляется в соответствии с РД 52.24.309-2016. В данном документе обозначен перечень предприятий, которые могут быть потенциальным источником загрязнения аммонийным азотом [1]. Из перечисленных в документе предприятий особое внимание уделяется предприятиям по производству минеральных удобрений. При многократном сбросе сточных вод или при вымывании азотных удобрений из подземных хранилищ отходов в поверхностные воды попадает огромное количество соединений азота, способных накапливаться в них, что приводит к загрязнению водоемов. При этом концентрация аммонийного азота может превышать предельно допустимые нормы в десятки, сотни и даже тысячи раз [2–4].

Если с такими водоемами граничит река, «питающая» централизованное водоснабжение, в период паводка велик риск повышения концентрации аммонийного азота в питьевой воде. Вследствие этого вода становится непригодной к употреблению [5, 6].

В такой ситуации актуальна проблема выбора оптимального, дающего достоверные результаты метода количественного определения аммонийного азота в концентрациях, превышающих предельно допустимые в тысячи раз. При анализе таких сложных объектов, как поверхностные воды, необходимо, чтобы метод анализа обладал как можно большей селективностью с возможностью определения высоких концентраций. Потенциометрический метод анализа удовлетворяет данным критериям.



Потенциометрический метод анализа не чувствителен к мутности и цветности исследуемой пробы, а также обладает более широким диапазоном определения концентрации. Это дает возможность производить определение при малой степени разведения пробы. Потенциометрический метод прост в выполнении, не требует специальной подготовки персонала, не громоздок и не высок по стоимости.

Кроме того, важным достоинством потенциометрического метода является его экспрессность. Это особенно актуально при выполнении исследования проб поверхностных вод, так как их химический состав быстро изменяется с течением времени ввиду гидрологических процессов.

При потенциометрическом определении аммония чаще всего используют пленочные мембранные электроды из-за их низкой стоимости и широкой доступности.

Однако пленочные мембранные ионоселективные электроды чувствительны к ионам калия, натрия, щелочноземельных элементов и органическим веществам. В действующей на территории Российской Федерации методике РД 52.24.394-2012 устранение мешающего влияния матрицы достигается путем предварительной перегонки аммиака. При этом перегонка может вносить существенную ошибку в результат определения и усложняет анализ. Например, если определять ионы аммония в растворе с их концентрацией 10 г/дм^3 , то для сокращения времени перегонки необходимо разбавить исследуемую пробу как минимум в 1000 раз. Такое сильное разбавление в совокупности с перегонкой, вероятнее всего, внесет существенную ошибку в результат определения, что может привести к недостоверным результатам [7].

Существуют методы снижения мешающего влияния, например метод добавок с предварительным разведением. Сложность метода добавок заключается в том, что при каждом определении необходимо знать величину крутизны электродной функции конкретного электрода, определить ее, как правило, не составляет проблем.

Существует два основных приема реализации метода добавок. Первый заключается в добавлении добавки к исследуемому раствору. В этом случае, если в исследуемом растворе присутствуют мешающие ионы, добавка позволяет учесть их влияние. Однако если в исследуемом растворе присутствуют органические вещества, особенно образующие пленки, результат определения может быть занижен ввиду покрытия ионоселективной мембраны такой пленкой. Кроме того, существует риск

«отравления» ионоселективной мембраны органическими соединениями, что приведет к неисправности электрода [8].

Второй прием заключается в добавлении исследуемой пробы к стандартной добавке. В этом случае риск «отравления» электрода органическими веществами снижается, а мешающее влияние тех или иных ионов можно снизить путем введения в раствор стандартной добавки комплексообразующих реагентов [9].

Исходя из этого при определении аммонийного азота в поверхностных и сточных водах целесообразно применять метод добавки исследуемой пробы к стандартной добавке.

Целью исследования является усовершенствование методики РД 52.24.394-2012 (Вариант 1) для определения ионов аммония в концентрациях от 2 г/дм^3 до 9 г/дм^3 включительно в поверхностных водах путем использования метода добавки разбавленной пробы к стандартному раствору. Выбор диапазона концентраций обусловлен тем, что значения концентраций аммонийного азота в пойменных озерах в зоне Кирово-Чепецкого химического комбината как объекта последующего применения методики варьирует именно в данном диапазоне.

Материалы и методы

Выполнение измерений по усовершенствованной методике потенциометрическим методом с ионоселективным пленочным электродом (ЭЛИС-121NH₄) в диапазоне концентраций от $2,0$ до $9,0 \text{ г/дм}^3$ включительно основано на изменении потенциалов электрода в зависимости от активности ионов аммония в стандартном растворе и в стандартном растворе с добавкой исследуемой разбавленной пробы. Перед выполнением измерения устанавливают кратность разведения исследуемой пробы путем ориентировочного формального титрования и наклон электродной функции используемого электрода по измерению разности электродных потенциалов в двух стандартных растворах солей аммония с концентрациями $2,0$ и 20 мг/дм^3 . Выбор концентрации стандартных растворов основан на том, что значения электродных потенциалов для данных концентраций находятся в линейном диапазоне, как если бы определение велось по методу градуировочного графика.

Принципиально новым в усовершенствованной методике, по сравнению с РД 52.24.394-2012 (Вариант 1), является то, что применяется метод добавок исследуемой пробы к стандартному раствору, а не метод градуировочного графика. Кроме того, в качестве буферного рас-



твора для поддержания ионной силы (БРОИС) используется раствор хлорида кальция, а не раствор трис-(гидроскиметил)-аминометана (ТРИС). Мешающее влияние матрицы снижается за счет предварительного разбавления исследуемой пробы, а не способом перегонки. Регламентирован процесс разбавления.

Валидация усовершенствованной методики проводилась согласно действующим на территории Российской Федерации нормативно-техническим документам ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 и РМГ 61-2010 [10–14].

Использовались семь контрольных образцов с концентрациями ионов аммония в диапазоне от 2,0 до 9,0 г/дм³ включительно. Каждый

образец исследовался 6 раз в двух последовательных повторениях. Всего проведено 84 исследования.

Результаты и их обсуждение

Исходные результаты измерений содержания ионов аммония в исследуемых образцах по усовершенствованной методике представлены в табл. 1, где жирным шрифтом выделены концентрации контрольных образцов, а звездочкой отмечены статистически значимые выбросы, установленные с помощью критериев Мандела и их графического анализа, Кохрена и Граббса. Результаты, отмеченные звездочкой, не использовались в расчетах.

Таблица 1 / Table 1

Исходные данные валидационного исследования
Initial data of validation study

Серия (p_j) / Series (p_j)	Концентрация контрольных образцов, г/дм ³ / The concentration of control samples, gm/cdm						
	2,000	2,219	4,901	5,505	6,100	7,212	9,001
1	2,075	2,480	5,475	5,810	6,005	7,535	8,430
2	2,020	2,320	4,965	5,470	5,345	7,070	9,085
3	2,425*	2,490*	5,155	6,570*	6,750	7,270	8,720
4	2,035	2,210	4,615	5,205	5,525	6,875	8,575
5	1,925	2,125	4,890	5,100	5,865	7,280	8,980
6	2,010	2,225	4,665	5,160	5,500	7,070	8,880
Средняя концентрация (m_j), г/дм ³ / Average concentration (m_j), gm/cdm	2,013	2,272	4,961	5,349	5,832	7,183	8,778

Наличие данных выбросов может быть объяснено ошибкой при разведении исследуемого образца, неправильным считыванием показаний с прибора, неправильным отсчетом объема добавки и иными ошибками выполнения аналитического определения.

Для установления метрологических характеристик методики производился расчет дисперсий повторяемости (S_{rj}), межлабораторной дисперсии (S_{Lj}) и дисперсии воспроизводимости (S_{Rj}). Результаты расчета представлены в табл. 2.

Таблица 2 / Table 2

Расчеты дисперсий для установления метрологических характеристик
Variance calculations to establish metrological characteristics

Уровень / Level	p_j	m_j	s^2_{rj}	s_{rj}	s^2_{Lj}	s_{Lj}	s^2_{Rj}	s_{Rj}
1	5	2,013	0,0014	0,0378	0,0054	0,0731	0,0068	0,0823
2	5	2,272	0,0007	0,0272	0,0363	0,1904	0,0370	0,1923
3	6	4,961	0,0633	0,2516	0,1740	0,4172	0,2373	0,4872
4	5	5,349	0,0247	0,1570	0,1605	0,4006	0,1851	0,4303
5	6	5,832	0,0943	0,3071	0,4790	0,6921	0,5733	0,7572
6	6	7,183	0,1094	0,3307	0,0498	0,2232	0,1592	0,3990
7	6	8,778	0,1077	0,3282	0,0706	0,2657	0,1783	0,4223



Рассмотрение данных, содержащихся в табл. 2, не обнаруживает какой-либо зависимости прецизионности (дисперсий) от среднего значения, поэтому нет необходимости находить соответствующее функциональное соотношение.

Кроме указанных дисперсий была проведена оценка правильности определения содержания аммонийного азота в каждом исследуемом образце с помощью критерия Стьюдента. Результаты расчета показали отсутствие значи-

мого систематического смещения результатов определения от истинного значения концентрации исследуемых образцов.

По вычисленным значениям дисперсий рассчитывались значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности. Результаты определения данных метрологических характеристик разработанной методики для двух параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0,95$ представлены в табл. 3.

Таблица 3 / Table 3

Результаты определения метрологических характеристик методики
The results of determination of the metrological characteristics of the method

Диапазон концентрации ионов аммония г/дм ³ / Ammonium ion concentration range, gm/cdm	Показатель повторяемости σ_r , % / Indicator of periodicity σ_r , %	Показатель воспроизводимости σ_R , % / Indicator of reproducibility σ_R , %	Показатель точности $\pm\delta$, % / Accuracy indicator $\pm\delta$, %
От 2,0 до 9,0 включ. / 2.0 to 9.0 incl.	6	10	26

Если предположить, что проводилось измерение концентраций аммония в диапазоне от 2,0 до 9,0 г/дм³ по усовершенствованной методике и

методике-прототипу, то суммарная погрешность результатов определения будет выглядеть так, как представлено в табл. 4.

Таблица 4 / Table 4

Сравнительная характеристика погрешностей определения аммония
Comparative characteristics of the errors in the determination of ammonium

Опорное значение, г/дм ³ / Reference value, gm/cdm	Усовершенствованная методика, г/дм ³ / Advanced method, gm/cdm	РД 52.24.394-2012 (Вариант 1), г/дм ³ / RD 52.24.394-2012 (Variant 1), gm/cdm
2,0	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$
3,4	$\pm 0,9$	$\pm 0,9$
4,8	$\pm 1,2$	$\pm 1,2$
6,2	$\pm 1,6$	$\pm 1,6$
7,6	$\pm 2,0$	$\pm 1,9$
9,0	$\pm 2,3$	$\pm 2,3$

Из данных табл. 4 можно сделать вывод, что величина суммарной погрешности по усовершенствованной методике не отличается от величины суммарной погрешности по РД 52.24.394-2012 (Вариант 1).

Использование метода добавки разбавленной пробы к стандартному раствору вместо метода градуировочного графика позволило сократить время исследования с 2 часов до 40 минут.

Использование в качестве БРОИС раствора хлорида кальция с массовой концентрацией 100 мг/дм³ оправданно, так как показания прибора были стабильными и «дрейфа» потенциала не наблюдалось. Кроме того, именно хлорид

кальция рекомендуют использовать в качестве БРОИС разработчики электрода при потенциометрическом определении.

Регламентирование процедуры разведения позволяет, во-первых, ориентировочно определить содержание ионов аммония в исследуемой пробе, во-вторых, избежать возможных разноточений и ошибок при проведении процедуры разведения.

Возможным недостатком разработанной методики может являться то, что даже при предварительном разведении исследуемой пробы и минимальной добавке не исключено мешающее влияние матрицы на результат определения.



Это связано с тем, что фиксирование аналитического сигнала находится в области довольно низких концентраций – от 2 до 20 мг/дм³, – а коэффициенты селективности используемого в методике электрода, например к ионам железа и марганца, не установлены. Кроме того, известно, что мембранные электроды чувствительны к органическим веществам, образующим пленки, поэтому необходимо установить влияние на результат определения синтетических поверхностно-активных веществ и нефтепродуктов.

Заключение

Таким образом, в ходе валидационного исследования усовершенствованной методики потенциометрического количественного определения ионов аммония в диапазоне концентраций от 2,0 до 9,0 г/дм³ по методу добавок разбавленной пробы к стандартному раствору установлено, что показатель повторяемости составляет 6%, показатель воспроизводимости 10% и показатель точности – 26%.

При сравнении величины погрешностей результатов определения методик отмечено, что величины погрешностей не отличаются, поэтому с точки зрения точности определения методики равнозначны.

Список литературы

1. Организация и проведение режимных наблюдений за состоянием и загрязнением поверхностных вод суши: РД 52.24.309-2016 : [утв. заместителем руководителя Росгидромета 08.12.2016]. Ростов н/Д : Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2016. 100 с.
2. Ашихмина Т. Я., Дабах Е. В., Кантор Г. Я., Лемешко А. П., Скугорева С. Г., Адамович Т. А. Изучение состояния природного комплекса в зоне влияния Кирово-Чепецкого химического комбината // Теоретическая и прикладная экология. 2010. № 3. С. 18–26.
3. Ашихмина Т. Я., Дабах Е. В., Кантор Г. Я., Лемешко А. П., Скугорева С. Г., Адамович Т. А. Состояние природного комплекса в зоне влияния Кирово-Чепецкого химического комбината // Вестн. Ин-та биологии Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 3. С. 9–15.
4. Скугорева С. Г., Прошина А. Н., Журавлева Е. С. Оценка содержания нитрат-ионов и катионов аммония в воде водных объектов в зоне влияния Кирово-Чепецкого химического комбината // Проблемы региональной экологии в условиях устойчивого развития : материалы VII Всерос. науч.-практ. конф. : в 2 ч. Ч. 2. Киров : ООО «Лобань», 2009. С. 160–166.
5. Волков А. А. Охрана окружающей среды // Законность. 2013. № 5. С. 26–28.
6. О состоянии окружающей среды Кировской области в 2012 году : Региональный доклад / под общ. ред. А. В. Албеговой. Киров : ООО «Кировская областная типография», 2013. 192 с.
7. Массовая концентрация аммонийного азота в водах. Методика измерений потенциометрическим методом с ионселективными электродами: РД 52.24.394-2012: [утв. заместителем руководителя Росгидромета 03.04.2012]. Ростов н/Д : Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2012. 30 с.
8. Фомин Г. С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М. : Протектор, 2000. 848 с.
9. Камман К. Работа с ионселективными электродами. М. : Мир, 1980. 283 с.
10. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений: ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002: [принят и введен в действие постановлением Госстандарта России от 23.04.2002 № 161-ст]. М. : ИПК «Изд-во стандартов», 2002. 42 с.
11. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки: РМГ 61-2010 [принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 25.11.2010 № 38)]. М. : Стандартинформ, 2013. 58 с.
12. Причард Э., Барвик В. Контроль качества в аналитической химии. СПб. : ЦОП «Профессия», 2014. 320 с.
13. Thompson M., Ellison S. L. R., Wood R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC technical report) // Pure Appl. Chem. 2002. Vol. 74, № 5. P. 835–855.
14. Funk W., Dammann V., Donnevert G. Quality assurance in analytical chemistry : Applications in Environmental, Food, and Materials Analysis, Biotechnology, and Medical Engineering. Germany : John Wiley & Sons, 2007. 300 p.

Образец для цитирования:

Шатунов В. М., Фокина А. И., Ашихмина Т. Я. Усовершенствование методики потенциометрического определения ионов аммония в поверхностных водах для проб с высокой концентрацией // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 268–274. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-268-274>



Improvement of Potentiometric Determination of Ammonium Ions in Surface Waters for the Samples with a High Concentration

V. M. Shatunov, A. I. Fokina, T. Ya. Ashikhmina

Vladislav M. Shatunov, <https://orcid.org/0000-0002-2420-9664>, Federal Center for Hygiene and Epidemiology in the Kirov Region, 64A Svobody St., Kirov 610000, Russia, vladislav.shat@yandex.ru

Anna I. Fokina, <https://orcid.org/0000-0001-8265-8882>, Vyatka State University, 198 Lenin St., Kirov 610000, Russia, annushka-fokina@mail.ru

Tamara Ya. Ashikhmina, <https://orcid.org/0000-0003-4919-0047>, Institute of Biology, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 28 Communisticheskaya St., Syktyvkar 167982, Komi Republic, Russia, usr08619@vyatsu.ru

The problem of choosing a technique for determining ammonium ions, in concentrations above 1 gm/cdm, in surface waters, as in complex matrix, is one of the important problems of monitoring the condition of water bodies contaminated with ammonium salts. The solution to this problem will allow us to reliably assess the ecological condition of water bodies and the degree of reduction of environmental load during pollution elimination measures. Potentiometric methods have high accuracy and sensitivity, they are economical and make it possible to determine the analyte in turbid and colored matrices. Accordingly, potentiometric methods of analysis can be used to determine ammonium ions in surface waters because of their obvious advantages. But, conventional potentiometric determination techniques have several disadvantages. For example, great time consumption and low reproducibility due to preliminary distillation. In addition, high concentrations of ammonium ions and the complexity of the surface water composition lead to problems with the use of the calibration graph method, since in the process of determination it is necessary to apply multiple dilution, which results in an error in the determination. Accordingly, the possibility of using the additive method in conjunction with dilution was investigated. The article presents the main results of a validation study of an improved method for the quantitative determination of ammonium ion concentrations in the range from 2.0 gm/cdm to 9.0 gm/cdm with the help of the potentiometric method using the additive method in conjunction with dilution. The values of indicators of repeatability, reproducibility and accuracy of the method were established and turned out to be 6, 10 and 26%, respectively. The insignificant difference in the accuracy of the results obtained using the improved method and the prototype method was established.

Keywords: ammonium ion, surface water, potentiometry, additive method, validation.

Received: 24.09.2019 / Accepted: 15.11.2020 / Published: 31.08.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

References

1. *Organizatsiya i provedeniye rezhimnykh nablyudeniye za sostoyaniyem i zagryazneniyem poverkhnostnykh vod sushi: RD 52.24.309-2016: [utv. zamestitelem rukovoditelya Rosgidrometa 08.12.2016].* [Organization and conduct of operational monitoring of the state and pollution of surface water of the land: RD 52.24.309-2016: [approved. Deputy Head of Roshydromet 12.08.2016]. Rostov-on-Don, Roshydromet, FSBI "GHI", 2016. 100 p. (in Russian).
2. Ashikhmina T. Ya., Dabakh E. V., Kantor G. Ya., Lemeshko A. P., Skugoreva S. G., Adamovich T. A. Research of the state of the natural complex within the zone of influence of Kirovo-Chepetsk chemical plant. *Theoretical and Applied Ecology*, 2010, no. 3, pp. 18–26 (in Russian).
3. Ashikhmina T. Ya., Dabakh E. V., Kantor G. Ya., Lemeshko A. P., Skugoreva S. G., Adamovich T. A. Condition of natural complexes in impact zone of Kirovo-Chepetsk Chemical Plants. *Bulletin of the Institute of Biology, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*, 2012, no. 3, pp. 9–15 (in Russian).
4. Skugoreva S. G., Proshina A. N., Zhuravleva E. S. Otsenka soderzhaniya nitrat-ionov i kationov ammoniya v vode vodnykh ob'yektov v zone vliyaniya Kirovo-Chepetskogo khimicheskogo kombinata [Assessment of the content of nitrate ions and ammonium cations in water of water bodies in the zone of influence of the Kirov-Chepetsk Chemical Combine]. *Problemy regional'noy ekologii v usloviyakh ustoychivogo razvitiya: materialy VII Vseros. nauch.-prakt. konf.: v 2 ch. Ch. 2* [Problems of Regional Ecology in the Conditions of Sustainable Development: Materials VII All-Russian Scientific and Practical Conference: in 2 parts. Part 2]. Kirov, Loban Publ., 2009, pp. 160–166 (in Russian).
5. Volkov A. A. Environmental protection. *Zakonnost'*, 2013, no. 5, pp. 26–28 (in Russian).
6. Albegova A. V., ed. *O sostoyanii okruzhayushchey sredy Kirovskoy oblasti v 2012 godu: Regional'nyy doklad* [On the state of the environment of the Kirov region in 2012: Regional report]. Kirov, "Kirovskaya oblastnaya tipografiya", 2013. 192 p. (in Russian).
7. *Massovaya kontsentratsiya ammoniynogo azota v vodakh. Metodika izmereniy potentsiometricheskim metodom s ionoselektivnymi elektrodami: RD 52.24.394-2012: [utv. zamestitelem rukovoditelya Rosgidrometa 03.04.2012]* [Mass concentration of ammonia nitrogen in water. Measurement procedure by potentiometric method with ion-selective electrodes: RD 52.24.394-2012: [approved. Deputy Head of Roshydromet 04.03.2012]]. Rostov-on-Don, Rosgidromet, FGBU "GKHI", 2012. 30 p. (in Russian).
8. Fomin G. S. *Voda. Kontrol' himicheskoy, bakterial'noy i radiatsionnoy bezopasnosti po mezhdunarodnym standartam* [Water. Inspection of chemical, bacteriological and radiation safety according to International standards]. Moscow, Protektor Publ., 2000. 848 p. (in Russian).
9. Kamman K. *Rabota s ionoselektivnymi elektrodami* [Work with ion-selective electrodes]. Moscow, Mir Publ., 1980. 283 p. (in Russian).
10. *Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmereniy. Chast'2. Osnovnoy metod opredele-*



niya povtoryayemosti i vosproizvodimosti standartnogo metoda izmereniy: GOST R ISO 5725-2-2002: [prinyat i vveden v deystviye postanovleniyem Gosstandarta Rossii ot 23.04.2002 № 161-st]. [Accuracy (correctness and precision) of measurement methods and results. Part 2. The main method for determining the repeatability and reproducibility of the standard measurement method: GOST R ISO 5725-2-2002: [adopted and enforced by resolution of the Gosstandart of Russia of 04.23.2002 № 161-st]]. Moscow, IPK «Izdatel'stvo standartov», 2002. 42 p. (in Russian).

11. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, pretsizionnosti metodik kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Metody otsenki: RMG 61-2010 [prinyat Mezghosudarstvennym sovetom po standartizatsii, metrologii i sertifikatsii (protokol ot 25.11.2010 № 38)] [Indicators of accuracy, correctness, precision of methods of quantitative chemical analysis. Assessment methods: RMG 61-2010 [adopted by the Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification (Minutes №. 38 of November 25, 2010)]. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 58 p. (in Russian).
12. Prichard E., Barvik V. *Kontrol'kachestva v analiticheskoy himii* [Quality assurance in analytical chemistry]. St. Petersburg, COP «Professiya», 2014. 320 p. (in Russian).
13. Thompson M., Ellison S. L. R., Wood R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.*, 2002, vol. 74, no. 5, pp. 835–855.
14. Funk W., Dammann V., Donnevert G. *Quality assurance in analytical chemistry: Applications in Environmental, Food, and Materials Analysis, Biotechnology, and Medical Engineering*. Germany, John Wiley & Sons, 2007. 300 p.

Cite this article as:

Shatunov V. M., Fokina A. I., Ashikhmina T. Ya. Improvement of Potentiometric Determination of Ammonium Ions in Surface Waters for the Samples with a High Concentration. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 268–274 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-268-274>
