МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)**

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**

**РД 52.24.387–2019**

# МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФОСФОРА ОБЩЕГО И ФОСФОРА ВАЛОВОГО В ВОДАХ

## Методика измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия

Ростов-на-Дону
2019

gost.e-ecolog.ru

## Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.А. Андреев, канд. хим. наук (руководитель разработки), В.Е. Котова (ответственный исполнитель), И.А. Рязанцева, А.А. Назарова, канд. хим. наук.

3 СОГЛАСОВАН с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 30.01.2019 и Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 15.03.2019

4 УТВЕРЖДЕН Руководителем Росгидромета 15.03.2019

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 25.06.2019 № 293

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ»
Свидетельство об аттестации методики измерений № 387.RA.RU.311345–2018 от 05.11.2018

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» 26.03.2019 за номером РД 52.24.387–2019

7 ВЗАМЕН РД 52.24.387–2006 «Массовая концентрация фосфора общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2029 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2019
Право тиражирования и реализации принадлежит ФГБУ «ГХИ»

## Содержание

1 Область применения ..... 1
2 Нормативные ссылки ..... 1
3 Требования к показателям точности измерений ..... 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам ..... 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства ..... 3
4.2 Реактивы и материалы ..... 4
5 Метод измерений ..... 4
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды ..... 5
7 Требования к квалификации операторов ..... 5
8 Требования к условиям измерений ..... 5
9 Подготовка к выполнению измерений ..... 6
9.1 Отбор и хранение проб ..... 6
9.2 Подготовка посуды для определения фосфора ..... 6
9.3 Приготовление растворов ..... 6
9.4 Приготовление градуировочных растворов ..... 8
9.5 Установление градуировочных зависимостей ..... 9
9.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики ..... 10
10 Порядок выполнения измерений ..... 11
11 Обработка результатов измерений ..... 13
12 Оформление результатов измерений ..... 14
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории ..... 15
13.1 Общие положения ..... 15
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости ..... 15
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб ..... 16
13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок ..... 17
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости ..... 18

## Введение

Фосфор относится к числу биогенных элементов, имеющих особое значение для развития жизни в водных объектах. Соединения фосфора встречаются во всех живых организмах, они регулируют энергетические процессы клеточного обмена. При отсутствии соединений фосфора в воде рост и развитие водной растительности прекращается, однако избыток их также приводит к негативным последствиям, вызывая процессы эвтрофирования водного объекта и ухудшение качества воды.

Соединения фосфора попадают в природные воды в результате процессов жизнедеятельности и посмертного распада водных организмов, выветривания и растворения пород, содержащих фосфаты, обмена с донными осадками, поступления с поверхности водосбора, а также с бытовыми и промышленными сточными водами. Загрязнению природных вод фосфором способствуют широкое применение фосфорных удобрений, полифосфатов, содержащихся в моющих средствах, флотореагентов и др.

Соединения фосфора в природных водах представлены в виде ортофосфатов, полифосфофосфатов и органических фосфорсодержащих соединений, причем преобладающей формой часто являются ортофосфаты.

В водах соединения фосфора, как минеральные, так и органические могут присутствовать в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. В таблице 1 представлена классификация соединений фосфора, присутствующих в природных водах, а также термины, используемые для их идентификации.

Переход соединений фосфора из одной формы или физического состояния в другие осуществляется довольно легко, что создает сложности при определении тех или иных его форм. Обычно идентификация их осуществляется по процедуре, с помощью которой проводят определение. В том случае, когда анализируют фильтрованную пробу, говорят о растворенных формах, в противном случае – о суммарном (общем) содержании. Содержание взвешенных соединений фосфора находят по разности общего содержания фосфора и его растворенных форм. Определение растворенных ортофосфатов осуществляется по реакции с молибдатом аммония и аскорбиновой кислотой с образованием молибденовой сини в исходной водной пробе, в то время как для определения полифосфатов и органического фосфора требуется предварительно перевести их в ортофосфаты путем кислого гидролиза или окисления, соответственно.

Следует, однако, отметить, что разграничение приведенных форм не является строгим. При определении ортофосфатов из-за кислой реакции среды может гидролизоваться некоторая часть полифосфатов

или лабильных органических соединений фосфора, но доля таких соединений невелика и на практике этим пренебрегают.

Таблица 1 – Классификация соединений фосфора, присутствующих в природных водах

| Химическая форма | | Физическая форма | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Общее содержание | Растворенные формы | Взвешенные формы |
| Фосфор общий | | Фосфор общий (валовый) | Фосфор общий растворенный | Фосфор общий взвешенный |
| Фосфор минеральный (неорганический) | Фосфатный фосфор | Общий фосфатный фосфор | Растворенный фосфатный фосфор | Взвешенный фосфатный фосфор |
| | Полифосфатный фосфор (гидролизуемый) | Общий полифосфатный фосфор | Растворенный полифосфатный фосфор | Взвешенный полифосфатный фосфор |
| Фосфор органический | | Общий органический фосфор | Растворенный органический фосфор | Взвешенный органический фосфор |

При определении растворенных форм также может возникать неопределенность из-за возможности быстрого перехода разных форм фосфора друг в друга или прохождения через фильтр коллоидных веществ с размером частиц меньше, чем размер пор фильтра, поэтому иногда используют термин не «растворенные» формы, а «фильтруемые».

По причинам, приведенным выше, для получения сравнимых результатов определения соединений фосфора и однозначной их интерпретации важно строгое соблюдение условий предварительной обработки проб и процедуры анализа, в частности при определении растворенных форм проба должна быть отфильтрована как можно быстрее после отбора через фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Содержание общего фосфора в слабо загрязненных природных водах может составлять тысячные или сотые, очень редко десятые доли миллиграммов в литре. Повышение содержания фосфора свидетельствует о загрязнении водного объекта.

Концентрация фосфора в природных водах подвержена сезонным колебаниям, поскольку она зависит от интенсивности процессов фотосинтеза и биохимического разложения органических веществ. Минимальные концентрации фосфора наблюдаются весной и летом, максимальные – осенью и зимой.

Уменьшение содержания фосфора в природных водах связано с потреблением его водными организмами, а также переходом в донные отложения при образовании нерастворимых фосфатов.

Содержание общего фосфора в природных водах не нормируется.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

# МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФОСФОРА ОБЩЕГО И ФОСФОРА ВАЛОВОГО В ВОДАХ
## Методика выполнения измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия

Дата введения – 2019–11–01

## 1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации фосфора общего и фосфора валового (далее – фосфор) в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом в диапазоне от 0,020 до 10,00 мг/дм$^3$.

Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

## 2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

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

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

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

ГОСТ 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

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

МИ 2881–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

Примечания

1 Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.

2 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных документов:

- национальных стандартов – в информационной системе общего пользования – на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году;

- нормативных документов по метрологии – по ежегодно издаваемому «Перечню нормативных документов в области метрологии», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года.

3 Если ссылочный нормативный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

## 3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности $P$=0,95

| Диапазон измерений массовой концентрации фосфора<br>$X$, мг/дм$^3$ | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)<br>$\sigma_r$, мг/дм$^3$ | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)<br>$\sigma_R$, мг/дм$^3$ | Показатель правильности (границы систематической погрешности)<br>$\pm\Delta_c$, мг/дм$^3$ | Показатель точности (границы абсолютной погрешности)<br>$\pm\Delta$, мг/дм$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| От 0,020 до 0,100 включ. | 0,002 | 0,002+0,031·X | 0,001+0,023·X | 0,004+0,063·X |
| Св. 0,100 до 10,00 включ. | 0,024·X | 0,046·X | 0,077·X | 0,14·X |

Предел обнаружения фосфора по настоящему руководящему документу составляет 0,005 мг/дм$^3$.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;

– оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

## 4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

### 4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, ПЭ-5300, ПЭ-5400, Unico 1201 и др.).

4.1.2 Весы неавтоматического действия (лабораторные) высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228–2008 или ГОСТ OIML R 76–1–2011, действительная цена деления (шкалы) 0,001 г или 0,01 г.

4.1.3 Государственный стандартный образец состава водного раствора общего фосфора ГСО 7241–96 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 2 % (далее – ГСО).

4.1.4 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770–74 вместимостью: 50 $см^3$ – 10 шт., 100 $см^3$ – 4 шт.

4.1.5 Пипетки градуированные 2-го класса точности типа 1 и 3 исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227–91 вместимостью: 1 $см^3$ – 6 шт., 2 $см^3$ – 2 шт., 5 $см^3$ – 2 шт., 10 $см^3$ – 3 шт.

4.1.6 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169–91 вместимостью 25 $см^3$ – 10 шт.

4.1.7 Цилиндры мерные 2-го класса точности исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770–74 вместимостью: 25 $см^3$ – 2 шт., 50 $см^3$ – 1 шт., 100 $см^3$ – 3 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

4.1.8 Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336–82 вместимостью 100 $см^3$ – 10 шт.

4.1.9 Пробирки типа П1, П2 диаметром 21 мм, высотой 200 мм из стекла группы ТХС или колбы Кн исполнения 2 из стекла группы ТХС вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 25336–82 – 10 шт.

4.1.10 Пробирка исполнения 2 по ГОСТ 1770–74 с взаимозаменяемым конусом 14/23 с притертой или пластиковой пробкой вместимостью 5 $см^3$.

4.1.11 Пробки-холодильники или часовые стекла – 10 шт.

4.1.12 Стаканы типа В исполнения 1 из стекла группы ТХС по ГОСТ 25336–82 вместимостью: 250 $см^3$ – 1 шт., 600 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 3 шт.

4.1.13 Стаканчики для взвешивания (бюксы) типа СВ-19/9 или СВ-24/10 по ГОСТ 25336–82 – 2 шт.

4.1.14 Воронка лабораторная типа В по ГОСТ 25336–82 диаметром 36 мм – 10 шт., 56 мм – 1 шт., 75 мм – 1 шт.

4.1.15 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

4.1.16 Посуда стеклянная (в том числе из темного стекла) для отбора проб и хранения растворов вместимостью 0,1; 0,5 $дм^3$.

4.1.17 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для отбора проб и хранения растворов вместимостью 0,25; 0,5 и 1,0 $дм^3$.

4.1.18 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.19 Электроплитка с закрытой спиралью и потребляемой мощностью по ГОСТ 14919–83.

4.1.20 Баня водяная лабораторная шестиместная ПЭ-4300 с диапазоном рабочих температур от 5 °С до 100 °С или аналогичная модель любого типа.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

### 4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Аммоний молибденовокислый (молибдат аммония) по ГОСТ 3765–78, ч.д.а.

4.2.2 Кислота аскорбиновая фармакопейная.

4.2.3 Калий сурьмяно-виннокислый (антимонилтартрат калия) по ТУ 6-09-803-76, ч.д.а. (допускается ч.).

4.2.4 Калий надсернокислый (персульфат калия) по ГОСТ 4146–74, ч.д.а.

4.2.5 Аммиак водный, концентрированный по ГОСТ 3760–79, ч.д.а.

4.2.6 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328–77, ч.д.а.

4.2.7 Кислота соляная по ГОСТ 3118–77, ч.д.а.

4.2.8 Кислота серная по ГОСТ 4204–77, ч.д.а.

4.2.9 2,4-Динитрофенол по ТУ 6-09-1883–77, ч.д.а.

4.2.10 Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) 5-водный по ГОСТ 27068–86, ч.д.а.

4.2.11 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

4.2.12 Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный по ГОСТ Р 55878–2013 любого сорта.

4.2.13 Хлороформ по ГОСТ 20015–88, очищенный.

4.2.14 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм по ТУ 6-55-221-1029–89 или другого типа с равноценными характеристиками.

4.2.15 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678–95.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

## 5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации фосфора основано на переводе всех фосфорсодержащих соединений в ортофосфаты путем окисления персульфатом калия в кислой среде при нагревании. Ортофосфаты затем определяют фотометрическим методом по реакции

образования молибдофосфорной гетерополикислоты, которая восстанавливается аскорбиновой кислотой до интенсивно окрашенной молибденовой сини. Максимум оптической плотности образовавшегося соединения наблюдается при 882 нм.

При анализе пробы, отфильтрованной через мембранный фильтр, определяют массовую концентрацию фосфора общего (растворенных форм). Валовое содержание (сумму растворенных и взвешенных форм) определяют, анализируя тщательно перемешанную нефильтрованную пробу.

## 6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации фосфора в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Вредные вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

6.5 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

## 7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим или средним профессиональным образованием, имеющих стаж работы в лаборатории не менее 6 мес и освоивших методику.

## 8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С ..... 22 ± 5;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.) ..... от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более ..... 80;
- напряжение в сети, В ..... 220 ± 22;
- частота переменного тока в сети питания, Гц ..... 50 ± 1.

## 9 Подготовка к выполнению измерений

### 9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения фосфора общего и фосфора валового производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ 31861. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 31861. Пробы помещают в стеклянную посуду, полиэтиленовая посуда допускается только при консервации пробы замораживанием.

Для измерения массовой концентрации фосфора общего (растворенных форм) фильтрование проб осуществляют через мембранный фильтр 0,45 мкм сразу после отбора пробы. При фильтровании первые порции фильтрата следует отбросить. Объем отбираемой пробы не менее 250 $см^3$. Для измерения массовой концентрации фосфора валового (суммарного содержания растворенных и взвешенных форм) пробу не фильтруют.

Вследствие биохимической неустойчивости соединений фосфора анализ должен быть выполнен в течение 4 ч после отбора пробы. Если это требование не выполняется, пробу консервируют, добавляя 4 $см^3$ хлороформа на 1 $дм^3$ пробы воды, и хранят при температуре от 3 °С до 5 °С не более 3 сут. Более длительное хранение возможно при замораживании пробы. Следует иметь в виду, что использование консервации не дает гарантии полной сохранности проб.

### 9.2 Подготовка посуды для определения фосфора

Посуду, используемую для определения соединений фосфора, обрабатывают горячим 5 %-ным раствором соляной кислоты, после чего тщательно промывают дистиллированной водой. Новую посуду или посуду после анализа сильно загрязненных проб заливают концентрированной серной кислотой, выдерживают 2 ч, затем промывают водой. Синий налет молибденовой сини на стенках колб можно устранить промыванием 10 %-ным раствором гидроксида натрия.

Использовать посуду для определения других компонентов природных вод не рекомендуется.

### 9.3 Приготовление растворов

#### 9.3.1 Раствор серной кислоты, 34 %-ный по объему

В термостойкий стакан, содержащий 330 $см^3$ дистиллированной воды, осторожно при непрерывном перемешивании приливают 170 $см^3$ концентрированной серной кислоты. После охлаждения раствор переносят в толстостенную склянку.

Срок хранения в плотно закрытой посуде не ограничен.

### 9.3.2 Раствор серной кислоты, 2,5 моль/дм$^3$

В термостойкий стакан, содержащий 440 см$^3$ дистиллированной воды, при непрерывном перемешивании осторожно приливают 70 см$^3$ концентрированной серной кислоты. Раствор применяют после охлаждения.

Срок хранения в плотно закрытой посуде не ограничен.

### 9.3.3 Раствор молибдата аммония

Растворяют 20 г молибдата аммония в 500 см$^3$ теплой дистиллированной воды. Если соль не растворяется, оставляют раствор до следующего дня. Если раствор остается мутным, его фильтруют через бумажный фильтр «белая лента».

Хранят раствор в посуде из темного стекла не более 1 мес.

### 9.3.4 Раствор аскорбиновой кислоты

Растворяют 1,76 г аскорбиновой кислоты в 100 см$^3$ дистиллированной воды. Используют раствор в день приготовления.

### 9.3.5 Раствор соляной кислоты, 5 %-ный

Приливают 50 см$^3$ концентрированной соляной кислоты к 360 см$^3$ дистиллированной воды. Срок хранения в плотно закрытой посуде не ограничен.

### 9.3.6 Раствор антимонилтартрата калия

Растворяют 0,274 г антимонилтартрата калия в 100 см$^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в посуде из темного стекла, используют до появления белого хлопьевидного осадка.

### 9.3.7 Смешанный реактив

В стакан вместимостью 600 см$^3$ отбирают мерными цилиндрами 125 см$^3$ раствора серной кислоты (по 9.3.2), 37,5 см$^3$ раствора молибдата аммония, 75 см$^3$ раствора аскорбиновой кислоты и 12,5 см$^3$ раствора антимонилтартрата калия. Полученную смесь тщательно перемешивают. Используют раствор в день приготовления.

### 9.3.8 Раствор 2,4-динитрофенола

Растворяют 0,1 г 2,4-динитрофенола в 20 см$^3$ этилового спирта, добавляют 80 см$^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в посуде из темного стекла в холодильнике до помутнения, но не более 3 мес.

### 9.3.9 Раствор аммиака, 1:1

К 250 см$^3$ дистиллированной воды приливают 250 см$^3$ концентрированного раствора аммиака и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

### 9.3.10 Раствор гидроксида натрия, 10 %-ный

Растворяют 25 г гидроксида натрия в 225 см$^3$ дистиллированной воды. Срок хранения в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не ограничен.

### 9.3.11 Раствор тиосульфата натрия, 12 г/дм$^3$

Растворяют 1,2 г тиосульфата натрия и в 100 см$^3$ этилового спирта. Хранят в посуде из темного стекла не более 3 мес.

### 9.4 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией фосфора общего 0,500 мг/см$^3$.

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу, и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. С помощью сухой градуированной пипетки типа 1 вместимостью 2 см$^3$ отбирают 2,0 см$^3$ образца и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация фосфора общего в градуировочном растворе № 1 составит 0,01 мг/см$^3$.

Если концентрация фосфора общего в ГСО не равна точно 0,500 мг/см$^3$, рассчитывают массовую концентрацию фосфора общего в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 6 сут.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 см$^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$, объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация фосфора общего в градуировочном растворе № 2 составляет 0,001 мг/см$^3$.

Градуировочный раствор № 2 хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 6 сут.

### 9.5 Установление градуировочных зависимостей

9.5.1 Для приготовления градуировочных образцов в диапазоне массовых концентраций фосфора общего от 0,020 до 0,200 мг/дм$^3$ в мерные колбы вместимостью 50 см$^3$ градуированными пипетками типа 1 вместимостью 1, 2, 5 и 10 см$^3$ вносят 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 10,0 см$^3$ градуировочного раствора № 2, затем доводят объемы растворов до меток на колбах дистиллированной водой и перемешивают. Содержание фосфора общего в полученных градуировочных образцах составит (с учетом отбираемого объема по 9.5.3) соответственно 0,00025; 0,00050; 0,0010; 0,0020; 0,0040; 0,0050 мг.

9.5.2 Для приготовления градуировочных образцов в диапазоне массовых концентраций фосфора общего от 0,200 до 2,00 мг/дм$^3$ в мерные колбы вместимостью 50 см$^3$ градуированными пипетками типа 1 вместимостью 1, 2, 5 и 10 см$^3$ вносят 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 10,0 см$^3$ градуировочного раствора № 1, доводят объемы растворов до меток на колбах дистиллированной водой и перемешивают. Содержание фосфора общего в полученных градуировочных образцах составит (с учетом отбираемого объема по 9.5.3) соответственно 0,005; 0,010; 0,015; 0,020; 0,025; 0,050 мг.

9.5.3 Пипеткой с одной отметкой отбирают 25,0 см$^3$ каждого из полученных образцов, помещают их в термостойкие пробирки или колбы (по 4.1.9), добавляют к каждой аликвоте (0,6±0,1) г персульфата калия и 0,5 см$^3$ 34 %-ного раствора серной кислоты, закрывают пробкой-холодильником или часовым стеклом и помещают в кипящую водяную баню (стакан) на 1 ч. После кипячения пробы охлаждают, затем содержимое пробирок (или колб) переносят в мерные колбы вместимостью 50 см$^3$ через воронки диаметром 36 мм, пробирки дважды ополаскивают небольшим количеством дистиллированной воды, помещая промывную воду в те же мерные колбы, затем доводят объемы растворов до меток на мерных колбах дистиллированной водой и перемешивают. Далее выполняют действия по 10.4.

9.5.4 Оптическую плотность градуировочных образцов, приготовленных по 9.5.1 и 9.5.2, измеряют относительно дистиллированной воды в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 и 1 см соответственно. Оптической плотности образцов приписывают содержания фосфора общего, указанные в 9.5.1 и 9.5.2.

9.5.5 Одновременно с градуировочными образцами выполняют два параллельных измерения холостой пробы, используя для этого аликвоты дистиллированной воды. Измеряют оптическую плотность холостой пробы в кюветах с соответствующей толщиной поглощающего слоя, рассчитывают среднее арифметическое значение полученных оптических плотностей и вычитают его из оптической плотности градуировочных образцов. Градуировочные зависимости оптической плотности

образцов от содержания фосфора общего для каждого из диапазонов рассчитывают методом наименьших квадратов.

9.5.6 Градуировочные зависимости устанавливают при использовании новой партии реактивов молибдата аммония и аскорбиновой кислоты, а также при замене измерительного прибора, но не реже одного раза в год.

### 9.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед анализом серии проб. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 9.5 (не менее трех для каждого диапазона).

Допускается проводить контроль стабильности одной градуировочной зависимости, если вторая зависимость не будет использована для расчета результатов анализа в данной серии проб.

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующего условия для всех используемых для контроля градуировочных образцов

$$|X_г - m_г| \le d, \quad (1)$$

где $X_г$ – результат контрольного измерения содержания фосфора общего в образце, мг;

$m_г$ – приписанное образцу значение содержания фосфора общего, мг;

$d$ – допустимое расхождение между измеренным и приписанным значениями содержания фосфора общего, мг, (таблица 3).

Таблица 3 – Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями содержания фосфора общего в образце при контроле стабильности градуировочной характеристики

| Приписанное значение содержания фосфора общего в образце, мг | Допустимое расхождение $d$, мг | Приписанное значение содержания фосфора общего в образце, мг | Допустимое расхождение $d$, мг |
|---|---|---|---|
| 0,00025 | 0,00004 | 0,005 | 0,002 |
| 0,00050 | 0,00004 | 0,010 | 0,002 |
| 0,0010 | 0,0004 | 0,015 | 0,002 |
| 0,0020 | 0,0002 | 0,020 | 0,003 |
| 0,0040 | 0,0001 | 0,025 | 0,004 |
| 0,0050 | 0,0001 | 0,050 | 0,005 |

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого

образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочный образец вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость.

При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями содержания фосфора общего в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это свидетельствует о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

## 10 Порядок выполнения измерений

10.1 Пипеткой с одной отметкой отбирают две аликвоты объемом 25 $см^3$ законсервированной отфильтрованной (при определении массовой концентрации фосфора общего) или тщательно перемешанной нефильтрованной (при определении фосфора валового) анализируемой пробы воды и помещают их в термостойкие пробирки или колбы (по 4.1.9). При анализе нефильтрованных проб, содержащих значительное количество взвешенных веществ, допускается отбирать пробу мерным цилиндром вместимостью 25 $см^3$. Добавляют к каждой аликвоте по (0,6±0,1) г персульфата калия и 0,5 $см^3$ 34 %-ного раствора серной кислоты градуированной пипеткой вместимостью 1 $см^3$, закрывают пробкой-холодильником или часовым стеклом и помещают в кипящую водяную баню. Минерализацию проводят в течение 1 ч, после чего пробы охлаждают до комнатной температуры не менее 1 ч.

10.2 Если анализируют отфильтрованную пробу, после кипячения содержимое пробирок (или колб) переносят в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ через воронки диаметром 36 мм. Пробирки дважды ополаскивают порциями дистиллированной воды объемом, не превышающим 5 $см^3$, помещая промывную воду в те же мерные колбы.

Градуированной пипеткой приливают в мерные колбы по 0,5 $см^3$ раствора 2,4-динитрофенола и по каплям при постоянном перемешивании добавляют раствор аммиака (1:1) до появления желтой окраски (следует избегать избытка аммиака!). Затем объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

10.3 При анализе нефильтрованной пробы нейтрализацию проб проводят в тех же пробирках (колбах), в которых пробы кипятили по процедуре, приведенной в 10.2. После этого пробы фильтруют через фильтры «белая лента», промытые горячей дистиллированной водой, в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$, ополаскивают пробирки и фильтры дважды порциями дистиллированной воды объемом, не превышающим

5 см$^3$, собирая промывные воды в те же колбы. Доводят объем раствора до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

10.4 Из мерных колб растворы полностью переносят в сухие конические или плоскодонные колбы вместимостью 100 см$^3$, добавляют градуированной пипеткой 10 см$^3$ смешанного реактива и перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора относительно дистиллированной воды на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 882 нм или на фотометре, снабженном светофильтрами, – при 670 – 750 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 или 1 см в зависимости от массовой концентрации фосфора общего.

10.5 Одновременно с пробами выполняют холостое измерение, в качестве проб для которого используют две аликвоты дистиллированной воды объемом по 25,0 см$^3$, обработанной по 10.1, 10.2 и 10.4. В течение рабочего дня достаточно выполнить измерение оптической плотности холостой пробы один раз, если используются одни и те же растворы реактивов.

Измерение оптической плотности холостой пробы выполняют в кюветах с той же толщиной поглощающего слоя, что и анализируемые пробы воды. Измеряют оптическую плотность холостых проб, рассчитывают среднее арифметическое значение полученных оптических плотностей и вычитают его из оптической плотности анализируемых проб.

10.6 Если полученное значение оптической плотности анализируемой пробы превышает таковое для последней точки градуировочной зависимости для диапазона от 0,020 до 0,200 мг/дм$^3$, то проводят измерение оптической плотности в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Если же полученное значение оптической плотности превышает значение таковой для последней точки градуировочной зависимости для диапазона от 0,200 до 2,00 мг/дм$^3$, то проводят повторное определение после соответствующего разбавления пробы. Для этого пипеткой с одной отметкой отбирают аликвоту исходной пробы воды $V$, помещают ее в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ и перемешивают. Отбираемую для разбавления аликвоту следует выбирать таким образом, чтобы кратность разбавления $n = \frac{100}{V}$ обеспечивала массовую концентрацию фосфора в пробе в пределах от 0,200 до 2,000 мг/дм$^3$.

10.7 Для устранения мешающего влияния мышьяка As (V) при концентрации последнего более 100 мкг/дм$^3$ его восстанавливают, добавляя к 50 см$^3$ пробы 1 см$^3$ раствора тиосульфата натрия, выдерживают 10 мин, затем добавляют смешанный реактив. Измерение оптической плотности следует в этом случае проводить через 10 мин после добавления реактива (не позже!!!).

10.8 Влияние хрома Cr (VI) при концентрации его более 4 мг/дм$^3$ устраняют, добавляя пять капель раствора аскорбиновой кислоты на 50 см$^3$ анализируемой пробы и выдерживая 5 мин, после чего добавляют смешанный реактив. Если к пробе добавляли тиосульфат натрия, то проводить дополнительно устранение влияния хрома Cr (VI) не следует.

10.9 При достаточно высокой концентрации фосфора уменьшить влияние указанных веществ можно разбавлением пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы концентрация фосфора после разбавления составляла не менее 0,020 мг/дм$^3$.

## 11 Обработка результатов измерений

11.1 Рассчитывают оптическую плотность $A_x$, соответствующую массовой концентрации фосфора в анализируемой пробе воды

$$A_x = A - \overline{A_1}, \qquad (2)$$

где $A$ – значение оптической плотности анализируемой пробы воды;

$\overline{A_1}$ – среднее арифметическое значение оптической плотности холостого опыта.

11.2 Содержание фосфора в анализируемой пробе воды $X_{гр}$, мг, вычисляют по градуировочной зависимости согласно полученному значению $A_x$.

Массовую концентрацию фосфора в исходной пробе воды $X$, мг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$X = X_{гр} \cdot \frac{1000 \cdot \eta}{25}, \qquad (3)$$

где 1000 – коэффициент пересчета, см$^3$/дм$^3$;

$\eta$ – степень разбавления пробы, если разбавление не проводили $\eta = 1$;

25 – аликвота анализируемой пробы воды, см$^3$.

11.3 При необходимости определения массовой концентрации фосфора органического $X_{ф.о}$, мг/дм$^3$, одновременно с измерением массовой концентрации фосфора в анализируемой пробе воды проводят измерение и расчет массовой концентрации фосфора минерального. Массовая концентрация фосфора минерального представляет собой сумму массовых концентраций фосфатного фосфора и полифосфатного фосфора. Все значения должны быть выражены в концентрации эле-

мента, а не ионов. Массовую концентрацию фосфора органического рассчитывают по формуле

$$X_{ф.о} = X - X_{ф.м}, \quad (4)$$

где $X_{ф.м}$ – массовая концентрация фосфора минерального, мг/дм$^3$.

Массовая концентрация фосфора минерального рассчитывается по формуле

$$X_{ф.м} = X_{ф.ф.} + X_{п.ф.}, \quad (5)$$

где $X_{ф.ф.}$ – массовая концентрация фосфатного фосфора, мг/дм$^3$;

$X_{п.ф.}$ – массовая концентрация полифосфатного фосфора, мг/дм$^3$.

## 12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерения массовой концентрации фосфора в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P = 0{,}95), \quad (6)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает предела повторяемости $r$ ($2{,}77 \cdot \sigma_r$), мг/дм$^3$. При превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2;

$\pm\Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации фосфора (см. таблицу 2), мг/дм$^3$.

Абсолютные погрешности результатов измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Наименьшие разряды числовых значений результатов измерений принимают такими же, как и наименьшие разряды числовых значений абсолютных погрешностей результатов измерений.

12.2 Погрешность расчета массовой концентрации фосфора органического $\Delta_{ф.о}$, мг/дм$^3$, вычисляют по формуле

$$\Delta_{ф.о} = X_{ф.о} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta}{X}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{ф.ф.}}{X_{ф.ф.}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{п.ф.}}{X_{п.ф.}}\right)^2}, \quad (7)$$

где $\Delta_{ф.ф.}$ – погрешность расчета массовой концентрации фосфатного фосфора $X_{ф.ф.}$, мг/дм$^3$;

$\Delta_{п.ф.}$ – погрешность расчета массовой концентрации полифосфатного фосфора $X_{п.ф.}$, мг/дм$^3$.

12.3 Допустимо представлять результат в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_п \ (P = 0{,}95) \text{ при условии } \Delta_п < \Delta, \quad (8)$$

где $\pm\Delta_л$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм$^3$.

12.4 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

## 13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

### 13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры;

– контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности повторяемости и погрешности.

13.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

### 13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют измерения в соответствии с разделом 10.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (9)$$

где $X_1$, $X_2$ – результаты измерений массовой концентрации фосфора в пробе, мг/дм$^3$.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77\,\sigma_r, \quad (10)$$

где $\sigma_r$ – показатель повторяемости для массовой концентрации, равной $(X_1 + X_2)/2$, мг/дм$^3$, (см. таблицу 2).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_л. \qquad (11)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (10) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. В случае превышения предела повторяемости поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725–6 (раздел 5).

### 13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

13.3.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб применяют, если массовая концентрация фосфора в рабочей пробе превышает 2,00 мг/дм$^3$. В противном случае используют метод добавок, приведенный в 13.4.

13.3.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.3.3 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$К_к = X'' + \left(\frac{100}{V} - 1\right) \cdot X' - X - C_д, \qquad (12)$$

где $X''$ – результат контрольного измерения массовой концентрации фосфора в пробе, разбавленной в $\frac{100}{V}$ раз, с известной добавкой, мг/дм$^3$;

$X'$ – результат контрольного измерения массовой концентрации фосфора в пробе, разбавленной в $\frac{100}{V}$ раз, мг/дм$^3$;

$X$ – результат измерения массовой концентрации фосфора в рабочей пробе, мг/дм$^3$;

$C_д$ – концентрация добавки, мг/дм$^3$.

13.3.4 Норматив контроля К, мг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta^2_{лх''} + \left(\frac{100}{V} - 1\right)^2 \cdot \Delta^2_{лх'} + \Delta^2_{лх}}, \qquad (13)$$

где $\Delta_{лх''}$ ($\Delta_{лх'}$, $\Delta_{лх}$) – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории,

соответствующие массовой концентрации фосфора в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мг/дм$^3$.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх''}=0{,}84\cdot\Delta_{х''}$, $\Delta_{лх'}=0{,}84\cdot\Delta_{х'}$ и $\Delta_{лх}=0{,}84\cdot\Delta_{х}$, где $\Delta_{х''}$ ($\Delta_{х'}$, $\Delta_{х}$) – приписанные методике значения абсолютной погрешности результатов измерений, соответствующие массовые концентрации фосфора в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мг/дм$^3$.

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (14)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (13) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (13) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

### 13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.4.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $K_{к_1}$ с нормативом контроля $K_1$.

13.4.2 Результат контрольной процедуры $K_{к_1}$, мг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$K_{к_1} = X''' - X - C_д, \qquad (15)$$

где $X'''$ – результат контрольного измерения массовой концентрации фосфора в пробе с известной добавкой, мг/дм$^3$;

$X$ – результат измерения массовой концентрации фосфора в рабочей пробе, мг/дм$^3$;

$C_д$ – концентрация добавки, мг/дм$^3$.

13.4.3 Норматив контроля погрешности $K_1$, мг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$K_1 = \sqrt{(\Delta_{лх'''})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \qquad (16)$$

где $\Delta_{лх'''}$ ($\Delta_{лх}$) – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации фосфора в пробе с добавкой (рабочей пробе), мг/дм$^3$.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх'''}=0{,}84\cdot\Delta_{х'''}$ и $\Delta_{лх}=0{,}84\cdot\Delta_{х}$, где $\Delta_{х'''},\Delta_{х}$ – приписанные методике значения абсолютной погрешности результатов измерений, соответствующие концентрации фосфора в пробе с добавкой и рабочей пробе, соответственно, мг/дм$^3$.

13.4.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{K_1}| \le K_1, \qquad (17)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (16) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (16) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

## 14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости *R*. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R . \qquad (18)$$

где $\sigma_R$ – показатель воспроизводимости (см. таблицу 1), мг/дм$^3$.

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725–6 (раздел 5) или МИ 2881.

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Ключевые слова: фосфор общий, фосфор валовый, природная вода, смешанный реактив, массовая концентрация, методика измерений, фотометрический метод

## Лист регистрации изменений

| Номер изменения | Номер страницы | | | | Номер Документа | Подпись | Дата | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | измененной | замененной | новой | аннулированной | | | внесения изм. | введения изм. |
| | | | | | | | | |

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63
E-mail: info@gidrohim.com

# СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 387.RA.RU.311345-2018

Методика измерений массовой концентрации фосфора общего и фосфора валового в водах фотометрическим методом после окисления персульфатом калия,

разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр-т Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону, 344090,

регламентированная РД 52.24.387-2019 Массовая концентрация фосфора общего и фосфора валового в водах. Методика измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия на 26 с.,

аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга от 15.12.2015 № 4091.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы и экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

Показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности приведены в приложении на 1 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор М.М. Трофимчук

Главный метролог А.А. Назарова

Дата выдачи свидетельства 05.11.2018.

**Приложение**

к свидетельству № 387.RA.RU.311345–2018

об аттестации методики измерений фосфора общего и фосфора валового в водах фотометрическим методом после окисления персульфатом калия

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности $P$=0,95

| Диапазон измерений массовой концентрации фосфора $X$, мг/дм$^3$ | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r$, мг/дм$^3$ | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R$, мг/дм$^3$ | Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм$^3$ | Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| От 0,020 до 0,100 включ. | 0,002 | 0,002+0,031·X | 0,001+0,023·X | 0,004+0,063·X |
| Св. 0,100 до 10,00 включ. | 0,024·X | 0,046·X | 0,077·X | 0,14·X |

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P$=0,95

| Диапазон измерений массовой концентрации фосфора $X$, мг/дм$^3$ | Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) $r$, мг/дм$^3$ | Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях $R$, мг/дм$^3$ |
|---|---|---|
| От 0,020 до 0,100 включ. | 0,006 | 0,006+0,086·X |
| Св. 0,100 до 10,00 включ. | 0,066·X | 0,13·X |

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.387-2019.

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

Заведующий лабораторией
методов и технических
средств анализа вод,
канд. хим. наук Ю.А. Андреев

gost.e-ecolog.ru