ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ ИСО 6878-2005

КАЧЕСТВО ВОДЫ

Определение фосфора
Спектрометрический метод с молибдатом аммония

ЯКАСЦЬ ВАДЫ

Вызначэнне фосфару
Спектраметрычны метад з малібдатам амонію

(ISO 6878:2004, IDT)

Издание официальное

БЗ 11-2005

Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 628.1.03:546.18; 543.42.062(083.74)(476) МКС 13.060.01 КП 01 (IDT)
Ключевые слова: качество воды, фосфор, метод спектрометрический, аммония молибдат

Предисловие

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации».

1 ПОДГОТОВЛЕН республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт метрологии (БелГИМ)»
ВНЕСЕН отделом стандартизации Госстандарта Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 29 ноября 2005 г. № 56

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 6878:2004 «Water quality. Determination of phosphorus. Ammonium molybdate spectrometric method» (ИСО 6878:2004 «Качество воды. Определение фосфора. Спектрометрический метод с молибдатом аммония»)
Международный стандарт подготовлен техническим комитетом ИСО/ТК 147 «Качество воды», подкомитетом ПК 2 «Физические, химические и биологические методы».
Перевод с английского языка (en).
Официальный экземпляр международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий стандарт, имеется в БелГИСС.
Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

Содержание

1 Область применения 1
2 Влияющие факторы 1
3 Принцип метода 1
4 Определение ортофосфата 1
5 Определение ортофосфата после экстракции растворителем 5
6 Определение гидрофосфата и ортофосфата 7
7 Определение общего содержания фосфора после окисления пероксидисульфатом 8
8 Определение общего содержания фосфора после разложения смесью азотной и серной кислот 11
Приложение А (справочное) Влияющие факторы 13
Приложение В (справочное) Прецизионность результатов 14
Библиография 15

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

КАЧЕСТВО ВОДЫ
Определение фосфора
Спектрометрический метод с молибдатом аммония

ЯКАСЦЬ ВАДЫ
Вызначэнне фосфару
Спектраметрычны метад з малібдатам амонію

Water quality
Determination of phosphorus
Ammonium molybdate spectrometric method

Дата введения 2006-06-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы определения:
– ортофосфата (раздел 4);
– ортофосфата после экстракции растворителем (раздел 5);
– гидрофосфата и ортофосфата (раздел 6);
– общего содержания фосфора после разложения (разделы 7 и 8).

Методы, приведенные в настоящем стандарте, применяются для всех видов воды, включая морскую воду и сточные воды. Концентрацию фосфора в диапазоне от 0,005 мг/дм^3 до 0,8 мг/дм^3 определяют без разбавления проб.

Применение экстракции растворителем позволяет определять меньшие концентрации фосфора с пределом обнаружения приблизительно 0,0005 мг/дм^3.

2 Влияющие факторы

В приложении А приведены примеры влияющих факторов. Могут быть и другие влияющие факторы, поэтому рекомендуется проверить пробы на их наличие и принять меры по устранению.

3 Принцип метода

Метод основан на взаимодействии ионов ортофосфата в кислой среде с раствором, содержащим молибдат и ионы сурьмы, в результате чего образуется комплекс фосфомолибдата сурьмы.

Восстановление комплекса аскорбиновой кислотой приводит к образованию ярко окрашенного молибденового синего комплекса. Измерение величины поглощения этого комплекса с целью определения концентрации присутствующего ортофосфата.

Полифосфат и некоторые фосфорорганические соединения определяют после их гидролиза серной кислотой, в результате чего образуется ортофосфат, реагирующий с молибдатом.

Многие фосфорорганические соединения преобразуются в ортофосфат минерализацией с пероксидисульфатом. Минерализацию смесью азотной и серной кислот проводят в том случае, когда требуется более глубокая обработка.

4 Определение ортофосфата

4.1 Реактивы

Во время анализа используют реактивы только с определенной аналитической степенью чистоты и воду с ничтожно малым содержанием фосфата по сравнению с самой низкой концентрацией, определяемой в пробах.

Для низких концентраций фосфата рекомендуется использовать бидистиллированную воду, полученную с использованием стеклянного аппарата.

Издание официальное

4.1.1 Раствор серной кислоты; $c(H_2SO_4) \approx 9$ моль/дм^3

В химический стакан объемом 2 дм^3 добавляют (500 ± 5) см^3 воды. При непрерывном перемешивании и охлаждении осторожно добавляют (500 ± 5) см^3 серной кислоты, ρ = 1,84 г/см^3. Тщательно перемешивают и дают раствору остыть до комнатной температуры.

4.1.2 Раствор серной кислоты; $c(H_2SO_4) \approx 4{,}5$ моль/дм^3

В химический стакан объемом 2 дм^3 добавляют (500 ± 5) см^3 воды. При непрерывном перемешивании и охлаждении осторожно добавляют (500 ± 5) см^3 серной кислоты, полученной по 4.1.1. Тщательно перемешивают и дают остыть до комнатной температуры.

4.1.3 Раствор серной кислоты; $c(H_2SO_4) \approx 2$ моль/дм^3

В химический стакан объемом 1 дм^3 добавляют (300 ± 3) см^3 воды. При непрерывном перемешивании и охлаждении осторожно добавляют (110 ± 2) см^3 серной кислоты, полученной по 4.1.1. Разбавляют в мерной колбе водой до (500 ± 2) см^3 и тщательно перемешивают.

4.1.4 Раствор гидроксида натрия; $c(NaOH) = 2$ моль/дм^3

Растворяют в воде (80 ± 1) г гранулированного гидроксида натрия, охлаждают и разбавляют водой до 1 дм^3.

4.1.5 Раствор аскорбиновой кислоты; c = 100 г/дм^3

Растворяют (10 ± 0,5) г аскорбиновой кислоты ($C_6H_8O_6$) в (100 ± 5) см^3 воды.

Примечание – Раствор стабилен в течение двух недель при хранении в холодильнике в бутыли из темного стекла. Раствор можно использовать до тех пор, пока он остается бесцветным.

4.1.6 Кислый раствор молибдата, раствор I

Растворяют (13 ± 0,5) г тетрагидрата гептамолибдата аммония $[(NH_4)_6\ Mo_7O_{24}\ 4H_2O]$ в (100 ± 5) см^3 воды. Растворяют (0,35 ± 0,05) г калия-антимонил тартрата полуводного $[K(SbO)C_4H_4O_6\ 1/2H_2O]$ в (100 ± 5) см^3 воды.

Добавляют раствор молибдата в (300 ± 5) см^3 серной кислоты (4.1.1) при непрерывном перемешивании. Затем добавляют раствор тартрата и тщательно перемешивают.

Примечание – Раствор стабилен в течение двух месяцев, если его хранят в бутыли из темного стекла.

4.1.7 Кислый раствор молибдата, раствор II

К (70 ± 5) см^3 воды осторожно добавляют (230 ± 0,5) см^3 серной кислоты, приготовленной по 4.1.1, и охлаждают. Растворяют (13 ± 0,5) г тетрагидрата гептамолибдата аммония $[(NH_4)_6\ Mo_7O_{24}\ 4H_2O]$ в (100 ± 5) см^3 воды, добавляют к раствору серной кислоты и тщательно перемешивают. Растворяют (0,35 ± 0,05) г калия-антимонил тартрата полуводного $[K(SbO)C_4H_4O_6\ 1/2H_2O]$ в (100 ± 5) см^3 воды. Добавляют в кислый раствор молибдата и тщательно перемешивают.

Этот реагент используют в случаях, когда проба подкислена серной кислотой (4.1.2, разделы 5, 7 и 8).

Примечание – Раствор стабилен в течение двух месяцев, если его хранят в бутыли из темного стекла.

4.1.8 Раствор для компенсации мутности и цвета

Смешивают по объему две части серной кислоты, приготовленной по 4.1.2, и одну часть аскорбиновой кислоты по 4.1.5.

Примечание – Раствор стабилен в течение нескольких недель при хранении в холодильнике в бутыли из темного стекла.

4.1.9 Раствор пентагидрата тиосульфата натрия; c = 12,0 г/дм^3

Растворяют (1,20 ± 0,05) г пентагидрата тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) в (100 ± 5) см^3 воды. Добавляют (0,05 ± 0,005) г безводного карбоната натрия (Na_2CO_3) в качестве консерванта.

Примечание – Раствор стабилен в течение, как минимум, четырех недель при хранении в бутыли из темного стекла.

4.1.10 Исходный стандартный раствор ортофосфата калия, c_P = 50 мг/дм^3

Высушивают несколько граммов дигидрофосфата калия до постоянной массы при 105 °С. Растворяют (0,2197 ± 0,0002) г KH_2PO_4 примерно в (800 ± 10) см^3 воды в мерной колбе объемом 1000 см^3. Добавляют (10 ± 0,5) см^3 серной кислоты, приготовленной по 4.1.2, и доводят до метки водой.

Можно также использовать полученный в производственных условиях доступный исходный раствор.

Данный раствор стабилен в течение, как минимум, трех месяцев, если его хранят в плотно закрытой стеклянной бутыли. Раствор рекомендуется хранить при температуре около 4 °С.

4.1.11 Стандартный раствор ортофосфата калия; c_P = 2 мг/дм^3

Пипеткой отбирают (20 ± 0,01) см^3 исходного стандартного раствора ортофосфата калия (4.1.10) в мерную колбу объемом 500 см^3. Доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Необходимо готовить этот раствор ежедневно и использовать свежеприготовленный.

Примечание – В 1 см^3 приготовленного стандартного раствора содержится 2 мкг фосфора P.

4.1.12 Соляная кислота; ρ(HCl) = 1,19 г/см^3

4.1.13 Соляная кислота; c(HCl) = 2,5 моль/дм^3

Осторожно добавляют (200 ± 10) см^3 соляной кислоты (4.1.12) в (500 ± 10) см^3 воды. Перемешивают и охлаждают до комнатной температуры. Доводят водой до 1000 см^3.

4.2 Оборудование

4.2.1 Спектрометр (призматический, с дифракционной решеткой или фильтрующий), приспособленный для оптических кювет толщиной от 10 до 50 мм.

Применяют спектрометр, который можно использовать для измерений величины поглощения в видимой и близкой к инфракрасной областях спектра с наибольшей чувствительностью при длине волны 880 нм. Но если чувствительность снижена, величину поглощения измеряют при длине волны 700 нм.

Примечание – Предел обнаружения метода можно снизить, если используется спектрометр с оптическими кюветами толщиной 100 мм.

4.2.2 Устройство крепления для мембранного фильтра с номинальным размером пор 0,45 мкм

4.2.3 Стеклянная посуда

Перед использованием моют всю стеклянную посуду, например, соляной кислотой (4.1.13) при температуре от 40 °C до 50 °C и тщательно промывают водой. Нельзя использовать моющие средства, содержащие фосфат.

Рекомендуется для определения фосфора применять только стеклянную посуду. После использования ее моют, как описано выше, и хранят в закрытом виде до следующего применения.

Стеклянную посуду, используемую на этапе окрашивания, время от времени промывают раствором гидроксида натрия (4.1.4). После этого ополаскивают водой (4.1) для удаления осадка цветного комплекса, который в виде тонкой пленки может оставаться на стенках посуды.

4.3 Отбор проб и пробы

4.3.1 Отбор проб

Пробы отбирают в полиэтиленовые, полихлорвиниловые или (предпочтительно) в стеклянные бутыли. В случае низких концентраций фосфата используют только стеклянные бутыли.

Использование при отборе проб прокладок запрещено, так как они могут содержать фосфор.

4.3.2 Подготовка анализируемой пробы

Пробу (4.3.1) фильтруют не позднее 4 ч после отбора. Если проба хранится в прохладном месте, перед фильтрованием ее нагревают до комнатной температуры.

Мембранный фильтр с номинальным размером пор 0,45 мкм перед использованием промывают для удаления фосфата 200 см^3 воды, предварительно подогретой до (30 – 40) °C, промывочную воду удаляют. Пробу фильтруют, первые 10 см^3 фильтрата пробы отбрасывают. Остаток собирают в чистую, сухую стеклянную бутыль для непосредственного определения ортофосфата (4.4.4).

Если значение pH фильтрата выходит за пределы диапазона от 3 до 10, его корректируют добавлением гидроксида натрия (4.1.4) или раствора серной кислоты (4.1.3).

Время фильтрования не должно превышать 10 мин. При необходимости используют фильтр большего диаметра.

Мембранный фильтр проверяют на содержание фосфора или промывают, как указано выше. Промышленно изготовленные мембранные фильтры, которые не содержат фосфора, достаточно промыть, как указано выше.

4.4 Процедура анализа

4.4.1 Анализируемая проба

Объем анализируемой пробы должен быть не более 40 см^3. Это максимальный объем для определения концентрации ортофосфата c_P не более 0,8 мг/дм^3 при использовании оптической кюветы толщиной 10 мм. Для определения более высоких концентраций ортофосфата используют меньший объем анализируемой пробы (см. таблицу 1). Кроме того, измеряя величину поглощения в оптической кювете толщиной 40 или 50 мм, можно определить более низкие концентрации ортофосфата.

Таблица 1 – Объемы и концентрации проб

Концентрация ортофосфата, мг/дм^3	Объем порции анализируемой пробы, см^3	Толщина оптической кюветы, мм
От 0,0 до 0,8 включ.	40,0	10
От 0,0 до 1,6 включ.	20,0	10
От 0,0 до 3,2 включ.	10,0	10
От 0,0 до 6,4 включ.	5,0	10
От 0,0 до 0,2 включ.	40,0	40 или 50

4.4.2 Холостая проба

Параллельно с определением проводят анализ холостой пробы тем же методом, с применением тех же количеств реактивов, что и при определении, но вместо анализируемой пробы используют соответствующий объем воды.

4.4.3 Калибровка

4.4.3.1 Приготовление калибровочных растворов

В мерные колбы объемом 50 см^3 с помощью мерной пипетки переносят соответствующие объемы, например 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 и 10 см^3 стандартного раствора ортофосфата (4.1.11). Разбавляют водой примерно до 40 см^3. В полученных растворах концентрации ортофосфата c_P = (0,04 – 0,4) мг/дм^3.

Аналогичным образом готовят растворы с концентрацией фосфата в других диапазонах, приведенных в таблице 1.

4.4.3.2 Окрашивание раствора

В колбы при перемешивании добавляют по 1 см^3 аскорбиновой кислоты (4.1.5) и затем по 2 см^3 кислого раствора молибдата I (4.1.6). Доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Примечание – При измерении поглощения при длине волны 700 нм происходит потеря чувствительности приблизительно на 30 % по сравнению с измерением при 880 нм.

4.4.3.3 Спектрометрические измерения

Через 10 – 30 мин измеряют величину поглощения каждого раствора с помощью спектрометра (4.2.1) при 880 нм или, если потери чувствительности допустимы, при 700 нм. В кювете сравнения используют воду.

4.4.3.4 Построение калибровочного графика

Строят график зависимости величины поглощения (ось «*y*») от содержания фосфора (ось «*x*») в мг/дм^3 фосфора в калибровочных растворах. Между величиной поглощения и концентрацией существует линейная зависимость. Определяют угол наклона кривой.

Регулярно проверяют линейную зависимость графика, в частности, при использовании новых химических реактивов.

4.4.4 Определение целевого компонента

4.4.4.1 Окрашивание раствора

4.4.4.1.1 Стандартная процедура

Заданный объем порции анализируемой пробы (4.4.1) V_S с помощью пипетки переносят в мерную колбу с одной меткой объемом 50 см^3 и при необходимости разбавляют водой до (40 ± 2) см^3. Затем выполняют по 4.4.3.2.

Если анализируемая проба содержит арсенат, то его восстанавливают до арсенита с помощью тиосульфата в кислой среде. Как указано ниже, восстановление до арсенита применяют при концентрациях арсената до не менее 2 мг/дм^3 As.

В мерную колбу объемом 50 см^3 с помощью мерной пипетки переносят не более 40 см^3 анализируемой пробы. Добавляют 0,4 см^3 серной кислоты (4.1.2), 1 см^3 раствора аскорбиновой кислоты (4.1.5) и 1 см^3 раствора тиосульфата (4.1.9) и перемешивают. Восстановление длится в течение (10 ± 1) мин. Добавляют 2 см^3 кислого раствора молибдата II (4.1.7). Доводят до метки водой. Тщательно перемешивают. Затем выполняют по 4.4.3.3.

4.4.4.1.2 Процедура анализа мутных проб

Если анализируемая проба мутная и/или окрашенная, определение проводят следующим образом.

В заданный объем порции анализируемой пробы добавляют 3 $см^3$ реактива для компенсации мутности и цвета (4.1.8). Разбавляют до 50 $см^3$. Измеряют величину поглощения и полученное значение вычитают из измеренного согласно 4.4.3.3.

4.4.4.2 Спектрометрические измерения

См. 4.4.3.3.

Если порция анализируемой пробы обработана тиосульфатом для удаления мешающего влияния арсената, измерения следует проводить в течение 10 мин до предотвращения обесцвечивания.

4.5 Обработка результатов

4.5.1 Вычисление

Концентрацию ортофосфата c_P, $мг/дм^3$, рассчитывают по формуле

$$c_p = \frac{(A - A_0)V_{max}}{f \times V_s},$$

где A – величина поглощения порции анализируемой пробы;

A_0 – величина поглощения холостой пробы;

f – угол наклона калибровочной кривой (4.4.3.4);

V_{max} – объем мерной колбы (50 $см^3$), $см^3$;

V_s – фактический объем порции анализируемой пробы, $см^3$.

Массовую концентрацию фосфора регистрируют следующим образом (с точностью не выше третьего десятичного знака):

– $c_P < 0{,}1$ $мг/дм^3$ с точностью до 0,001 $мг/дм^3$;

– $c_P < 10$ $мг/дм^3$ с точностью до 0,01 $мг/дм^3$;

– $c_P \geq 10$ $мг/дм^3$ с точностью до 0,1 $мг/дм^3$.

4.5.2 Прецизионность

Данные о прецизионности результатов (таблица 8.1) были получены путем исследований, в которых принимали участие 16 лабораторий.

Примечание – Данные для влияющих факторов приведены в приложении А.

4.6 Отчет об испытаниях

Отчет об испытаниях должен содержать следующую информацию:

a) полную информацию, необходимую для идентификации пробы;

в) ссылку на настоящий стандарт;

c) ссылку на используемый метод и номер раздела;

d) полученные результаты;

e) подробное описание операций, которые не включены в данный раздел или рассматриваются как вспомогательные, и факторов, оказывающих влияние на результаты.

5 Определение ортофосфата после экстракции растворителем

5.1 Область применения

Приведенный метод применяют для определения в пробе концентрации фосфора P менее 0,01 $мг/дм^3$. Метод наиболее подходит для морской воды.

5.2 Реактивы

Используют реактивы, указанные в 4.1.5, 4.1.6, 4.1.10, и следующие:

5.2.1 Гексанол-1 ($C_6H_{13}OH$).

5.2.2 Этанол (C_2H_5OH).

5.2.3 Ортофосфат, стандартный раствор с концентрацией фосфора P: $c_P = 0{,}5$ $мг/дм^3$.

Переносят (5,0 ± 0,01) $см^3$ исходного стандартного раствора ортофосфата (4.1.10) с помощью пипетки в мерную колбу объемом 500 $см^3$. Доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Раствор необходимо готовить ежедневно и использовать свежеприготовленным.

5.3 Отборы проб и пробы

См. 4.3.

5.4 Процедура анализа

5.4.1 Анализируемая проба

С помощью мерного цилиндра переносят порцию анализируемой пробы объемом (350 ± 5) $см^3$ (4.3) в делительную воронку объемом 500 $см^3$.

5.4.2 Холостая проба

Параллельно с определением пробы проводят анализ холостой пробы тем же методом, с применением тех же количеств реактивов, но вместо анализируемой пробы используют 350 $см^3$ воды.

5.4.3 Калибровка

5.4.3.1 Приготовление калибровочных растворов

Добавляют по (300 ± 10) $см^3$ воды в пять отдельных делительных воронок. В каждую делительную воронку объемом 500 $см^3$ из микробюретки добавляют соответственно 1,4; 2,8; 4,2; 5,6; и 7,0 $см^3$ стандартного раствора ортофосфата (5.2.3). Каждый раствор разбавляют водой до (350 ± 10) $см^3$, закрывают пробкой, встряхивают и перемешивают. В приготовленных растворах концентрации ортофосфата c_P составляют 0,002; 0,004; 0,006; 0,008 и 0,01 $мг/дм^3$ соответственно.

5.4.3.2 Окрашивание раствора

В каждую делительную воронку добавляют (7,0 ± 0,1) $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты (4.1.5) и (14,0 ± 0,1) $см^3$ кислого раствора молибдата I (4.1.6) и встряхивают.

Через 15 мин во все делительные воронки добавляют (40,0 ± 0,1) $см^3$ гексанола-1 (5.2.1), закрывают пробкой и энергично встряхивают в течение 1 мин. Дают фазам разделиться, затем отбирают пипеткой по (30 ± 0,01) $см^3$ верхнего экстракта гексанола-1 и переносят в сухие мерные колбы объемом 50 $см^3$. В колбы добавляют по (1,0 ± 0,2) $см^3$ этанола (5.2.2) и содержимое разбавляют гексанолом-1 до метки.

5.4.3.3 Спектрометрические измерения

Величину поглощения полученных экстрактов гексанола-1 измеряют при 680 нм в оптических кюветах толщиной 40 или 50 мм относительно гексанола-1 в кювете сравнения.

5.4.3.4 Построение калибровочного графика

Строят график зависимости величины поглощения (ось «*y*») от содержания фосфора (ось «*x*») в $мг/дм^3$ в калибровочных растворах. Определяют угол наклона кривой.

Регулярно проверяют линейность графика, в частности, при использовании новых химических реактивов.

5.4.4 Определение целевого компонента

5.4.4.1 Окрашивание раствора

Обрабатывают порции анализируемых проб (5.4.1), как указано в 5.4.3.2 для калибровочных растворов.

5.4.4.2 Спектрометрические измерения

См. 5.4.3.3.

5.5 Обработка результатов

Концентрацию ортофосфата c_P, $мг/дм^3$, рассчитывают по формуле

$$c_P = \frac{A - A_0}{f},$$

где A – величина поглощения порции анализируемой пробы;

A_0 – величина поглощения холостой пробы;

f – угол наклона калибровочной кривой (5.4.3.4).

Результаты c_P записывают с точностью до 0,001 $мг/дм^3$, однако значения ниже 0,0005 $мг/дм^3$ записывают как $c_P < 0{,}0005$ $мг/дм^3$.

Примечание – Данные для влияющих факторов приведены в приложении А.

5.6 Отчет об испытаниях

Отчет об испытаниях должен содержать следующую информацию:

a) полную информацию, необходимую для идентификации пробы;

в) ссылку на настоящий стандарт;

c) ссылку на используемый метод и номер раздела;

d) полученные результаты;

e) подробное описание операций, которые не включены в данный раздел или рассматриваются как вспомогательные, и факторов, способных оказать влияние на результаты.

6 Определение гидрофосфата и ортофосфата

6.1 Реактивы

Используют реактивы в соответствии с 4.1.2, 4.1.4, 4.1.5, 4.1.7 и 4.1.11.

6.2 Оборудование

См. 4.2.

6.3 Отбор проб и пробы

6.3.1 Отбор проб

См. 4.3.1

6.3.2 Приготовление анализируемой пробы

Пробу (4.3.1) фильтруют согласно 4.3.2 и анализируют ее как можно быстрее после отбора проб. Если проба хранится в прохладном месте при температуре от 5 °С до 10 °С, перед фильтрованием его нагревают до комнатной температуры.

Добавляют 1 $см^3$ серной кислоты (4.1.2) на 100 $см^3$ профильтрованной анализируемой пробы до значения pH 1. Перед анализом фильтрат хранят в прохладном и темном месте.

6.4 Процедура анализа

6.4.1 Анализируемая проба

В соответствии с предполагаемой концентрацией фосфата в пробе (см. таблицу 1) с помощью мерной пипетки переносят не более 40 $см^3$ анализируемой пробы (6.3.2) в коническую колбу. При необходимости добавляют воду до (40 ± 2) $см^3$. Подкисляют серной кислотой (4.1.2) до pH < 1 и осторожно кипятят в течение примерно 30 мин. Периодически добавляют воду, чтобы объем составлял (25 – 35) $см^3$. Охлаждают, корректируют pH в пределах 3 – 10 добавлением раствора гидроксида натрия (4.1.4) и переносят в мерную колбу объемом 50 $см^3$; доводят водой до объема приблизительно 40 $см^3$.

Также можно провести минерализацию подкисленного фильтрата в закрытой бутыли в течение примерно 30 мин в автоклаве при температуре (115 – 120) °С.

6.4.2 Холостая проба

Параллельно с анализами пробы проводят анализ холостой пробы тем же методом, с применением тех же количеств реактивов, что и при определении, но при этом вместо порции анализируемой пробы используют подкисленную в той же степени воду.

6.4.3 Калибровка

6.4.3.1 Приготовление калибровочного раствора

С помощью мерной пипетки переносят соответствующие объемы, например 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 и 10,0 $см^3$ стандартного раствора ортофосфата (4.1.11) в конические колбы объемом 50 $см^3$. Разбавляют водой до (40 ± 2) $см^3$. Концентрация ортофосфата в подготовленных растворах составляет c_P = (0,04 – 0,4) мг/$дм^3$. Аналогичным образом готовят растворы с концентрацией фосфата в диапазонах, приведенных в таблице 1. Подкисляют серной кислотой (4.1.2) до pH < 1, осторожно кипятят в течение примерно 30 мин и затем следуют 6.4.1.

6.4.3.2 Окрашивание раствора

В каждую мерную колбу добавляют при перемешивании 1 $см^3$ аскорбиновой кислоты (4.1.5) и затем 2 $см^3$ кислого раствора молибдата II (4.1.7). Доводят объем водой до метки.

6.4.3.3 Спектрометрические измерения

См. 4.4.3.3.

6.4.3.4 Построение калибровочного графика

См. 4.4.3.4.

6.4.4 Определение

6.4.4.1 Окрашивание раствора

Готовят анализируемую пробу согласно 6.4.1 и следуют 6.4.3.2.

6.4.4.2 Спектрометрические измерения

См. 4.4.3.3.

6.5 Обработка результатов

6.5.1 Вычисление

Концентрацию ортофосфата и гидрофосфата c_P, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$c_P = \frac{(A - A_0)V_{max}}{f \times V_s},$$

где A – величина поглощения порции анализируемой пробы;

A_0 – величина поглощения холостой пробы;

f – угол наклона калибровочной кривой (4.4.3.4);

V_{max} – объем мерной колбы (50 см^3), см^3;

V_s – фактический объем порции анализируемой пробы, см^3.

Учитывают все стадии разбавления водой, а также добавление серной кислоты.

Массовую концентрацию фосфора регистрируют следующим образом (с точностью не выше третьего десятичного знака):

– c_P < 0,1 мг/дм^3 с точностью до 0,001 мг/дм^3;

– c_P < 10 мг/дм^3 с точностью до 0,01 мг/дм^3;

– c_P ≥ 10 мг/дм^3 с точностью до 0,1 мг/дм^3.

6.5.2 Прецизионность

Данные о прецизионности результатов (таблица В.2) были получены путем исследований, в которых принимали участие 15 лабораторий (см. также таблицу В.1).

Примечание – Данные для влияющих факторов приведены в приложении А.

6.6 Отчет об испытаниях

Отчет об испытаниях должен содержать следующую информацию:

a) полную информацию, необходимую для идентификации пробы;

в) ссылку на настоящий стандарт;

c) ссылку на используемый метод и номер раздела;

d) полученные данные;

e) подробное описание операций, которые не включены в данный раздел или рассматриваются как вспомогательные, а также факторов, способных оказывать влияние на результаты.

7 Определение общего содержания фосфора после окисления пероксидисульфатом

7.1 Реактивы

Используют реактивы, указанные в 4.1.2, 4.1.3, 4.1.4, 4.1.5, 4.1.7, 4.1.8, 4.1.9, 4.1.11, и следующие:

7.1.1 Раствор пероксидисульфата калия

Добавляют (5 ± 0,1) г пероксидисульфата калия ($K_2S_2O_8$) в (100 ± 5) см^3 воды и перемешивают до растворения.

Примечание – Приготовленный раствор стабилен в течение, как минимум, двух недель, если пересыщенный раствор хранят при комнатной температуре в бутыли из темного боросиликатного стекла в защищенном от прямых солнечных лучей месте.

7.2 Оборудование

См. 4.2 со следующим дополнением:

7.2.1 Колбы из боросиликатного стекла объемом 100 $см^3$ со стеклянными пробками, зафиксированные металлическими зажимами (для определения общего содержания фосфора методом с пероксидисульфатом в автоклаве); применяют также полипропиленовые бутыли или конические колбы с закручивающимися крышками.

Перед использованием бутыль или колбу моют, налив в нее примерно 50 $см^3$ воды и 2 $см^3$ серной кислоты (8.1.1). Затем помещают в автоклав на 30 мин при рабочей температуре от 115 °С до 120 °С охлаждают и промывают водой. Повторяют эту процедуру несколько раз и в дальнейшем хранят бутыль или колбу в закрытом виде.

7.3 Отбор проб и пробы

7.3.1 Отбор проб

См. 4.3.1

7.3.2 Приготовление анализируемой пробы

Добавляют 1 $см^3$ серной кислоты (4.1.2) на 100 $см^3$ нефильтрованной анализируемой пробы. Кислотность должна составлять приблизительно pH 1. При необходимости pH корректируют с помощью раствора гидроксида натрия (4.1.4) или серной кислоты (4.1.3).

До анализа пробы хранят в прохладном темном месте.

Если необходимо определить общее содержание растворенного фосфора, пробу фильтруют согласно 6.3.2.

7.4 Процедура анализа

7.4.1 Анализируемая проба

Окисление пероксидисульфатом неэффективно в присутствии большого количества органического вещества. В этом случае следует провести окисление смесью азотной и серной кислот (раздел 8).

Пипеткой отбирают не более 40 $см^3$ анализируемой пробы (7.3.2.) и помещают в коническую колбу объемом 100 $см^3$. При необходимости разбавляют водой до (40 ± 2) $см^3$.

Добавляют 4 $см^3$ раствора пероксидисульфата калия (7.1.1) и осторожно кипятят в течение примерно 30 мин. Периодически добавляют воду, чтобы объем раствора оставался в пределах (25 – 35) $см^3$. Охлаждают, корректируют значение pH в пределах 3 – 10 прибавлением раствора гидроксида натрия (4.1.4) или серной кислоты (4.1.3), переносят в мерную колбу объемом 50 $см^3$ и разбавляют водой приблизительно до 40 $см^3$.

Таким же образом можно проводить минерализацию пробы в автоклаве в течение 30 мин при температуре от 115 °С до 120 °С.

Примечания

1 Для минерализации соединений фосфора обычно достаточно 30 мин. В то же время некоторые полифосфоновые кислоты требуют проведения гидролиза в течение 90 мин.

2 Присутствие арсената является влияющим фактором. Если первоначально присутствует мышьяк, в описываемых условиях он окисляется в арсенат и, следовательно, оказывает влияние.

Если известно или предполагается, что в пробе присутствует мышьяк, этот влияющий фактор необходимо устранить. Сразу же после минерализации раствор обрабатывают раствором тиосульфата натрия (4.1.9). В случае минерализации морской воды в автоклаве удаляют свободный хлор кипячением в течение 2 мин, перед тем как арсенат будет восстановлен тиосульфатом.

7.4.2 Холостая проба

Параллельно с определением проводят анализ холостой пробы тем же методом, с применением тех же количеств реактивов, что и при определении, но вместо порции анализируемой пробы используют воду.

7.4.3 Калибровка

7.4.3.1 Приготовление калибровочных растворов

С помощью мерной пипетки переносят соответствующие объемы, например 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 и 10,0 $см^3$ стандартного раствора ортофосфата (4.1.11) в конические колбы объемом 100 $см^3$, разбавляют водой до 40 $см^3$. В приготовленных растворах концентрация ортофосфата c_P = (0,04 – 0,4) $мг/дм^3$. Далее следуют согласно 7.4.1, начиная со слов: «Добавляют 4 $см^3$ раствора пероксодисульфата натрия (7.1.1) и осторожно кипятят в течение примерно 30 мин».

7.4.3.2 Окрашивание раствора

В каждую мерную колбу объемом 50 см^3 добавляют, взбалтывая, 1 см^3 аскорбиновой кислоты (4.1.5), затем через 30 с – 2 см^3 кислого раствора молибдата II (4.1.7). Доводят объем водой до метки и тщательно перемешивают.

7.4.3.3 Спектрометрические измерения

См. 4.4.3.3

7.4.3.4 Построение калибровочного графика

См. 4.4.3.4.

7.4.4 Определение

7.4.4.1 Окрашивание раствора

Готовят анализируемую пробу согласно 7.4.1 и следуют 7.4.3.2.

Если анализируемая проба мутная или окрашенная, рекомендуется выполнить следующую процедуру.

Добавляют 3 см^3 реактива для компенсации мутности цвета (4.1.8) в заданный объем анализируемой пробы, минерализованной с пероксидисульфатом. Разбавляют водой до 50 см^3 и измеряют величину поглощения. Величину поглощения этого раствора вычитают из значения, измеренного в соответствии с 4.4.3.3.

7.4.4.2 Спектрометрические измерения

См. 4.4.3.3.

7.5 Обработка результатов

7.5.1 Вычисление

Концентрацию общего содержания фосфора и гидрофосфата c_P, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$c_p = \frac{(A - A_0)V_{max}}{f \times V_s},$$

где A – величина поглощения порции анализируемой пробы;

A_0 – величина поглощения холостой пробы;

f – угол наклона калибровочной кривой (4.4.3.4);

V_{max} – объем мерной колбы (50 см^3), см^3;

V_s – фактический объем порции анализируемой пробы, см^3.

Учитывают все стадии разбавления водой, а также разбавления добавлением серной кислоты.

Массовую концентрацию фосфора регистрируют следующим образом (с точностью не выше третьего десятичного знака):

– c_P < 0,1 мг/дм^3 с точностью до 0,001 мг/дм^3;

– c_P < 10 мг/дм^3 с точностью до 0,01 мг/дм^3;

– c_P ≥ 10 мг/дм^3 с точностью до 0,1 мг/дм^3.

7.5.2 Прецизионность

Данные о прецизионности результатов (таблица В.3) были получены путем исследований, в которых принимали участие 16 лабораторий.

Примечание – Данные для влияющих факторов приведены в приложении А.

7.6 Отчет об испытаниях

Отчет об испытаниях должен включать следующую информацию:

а) полную информацию, необходимую для идентификации пробы;

в) ссылку на настоящий стандарт;

с) ссылку на используемый метод и номер раздела;

d) полученные результаты;

е) подробное описание операций, которые не включены в данный раздел или рассматриваются как вспомогательные, а также факторов, способных оказывать влияние на результаты.

8 Определение общего содержания фосфора после разложения смесью азотной и серной кислот

8.1 Реактивы

Используют реактивы, указанные в 4.1.2, 4.1.5, 4.1.7, 4.1.9, и следующие:

8.1.1 Серная кислота; $\rho(H_2SO_4)$ = 1,84 г/ см^3;

8.1.2 Азотная кислота; $\rho(HNO_3)$ = 1,40 г/ см^3;

8.1.3 Раствор гидроксида натрия c(NaOH) = 8 моль/дм^3.

Растворяют (64 ± 1) г гранулированного гидроксида натрия в (150 ± 10) см^3 воды, охлаждают и разбавляют водой до (200 ± 10) см^3. Хранят в полиэтиленовой бутыли.

8.2 Оборудование

См. 4.2 и следующее:

8.2.1 Колба Кьельдаля объемом 200 см^3.

8.3 Отборы проб и пробы

8.3.1 Отбор проб

См. 4.3.1

8.3.2 Приготовление анализируемой пробы

К 100 см^3 нефильтрованной анализируемой пробы добавляют 1 см^3 серной кислоты (4.1.2). pH раствора должно быть приблизительно 1. При необходимости значение pH корректируют раствором гидроксида натрия (4.1.4) или серной кислоты (4.1.3). Раствор до анализа хранят в прохладном темном месте.

Если требуется определить общее содержание растворенного фосфора, пробу фильтруют согласно 6.3.2.

8.4 Процедура

8.4.1 Анализируемая проба

Внимание!

Применяя настоящий метод, операции необходимо проводить в вытяжном шкафу с хорошей вентиляцией.

Переносят пипеткой в колбу Кьельдаля (8.2.1) максимальное количество анализируемой пробы до 40 см^3 (8.3.2). Осторожно добавляют 2 см^3 серной кислоты (8.1.1) и перемешивают, встряхивая колбу. Добавляют центры кипения и осторожно нагревают до появления белого дыма. После охлаждения по каплям добавляют, взбалтывая, 0,5 см^3 азотной кислоты (8.1.2) и нагревают до тех пор, пока не прекратится выделение бурого дыма. При необходимости после охлаждения продолжают добавлять по каплям азотную кислоту до получения чистого и бесцветного раствора. Охлаждают и осторожно добавляют 10 см^3 воды при непрерывном взбалтывании, затем нагревают до появления белого дыма. После охлаждения осторожно добавляют, взбалтывая, 20 см^3 воды. Во время охлаждения при непрерывном взбалтывании осторожно добавляют раствор гидроксида натрия (8.1.3) так, чтобы значение pH раствора установилось в диапазоне от 3 до 10. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу объемом 50 см^3. Ополаскивают колбу Кьельдаля небольшим количеством воды, промывную воду затем переносят в ту же мерную колбу.

Информация о мешающем влиянии мышьяка приведена в 4.4.4 и А.2.

8.4.2 Холостая проба

Параллельно с определением проводят анализ холостой пробы тем же методом, с применением тех же количеств реактивов, что и при определении, но вместо анализируемой пробы используют воду.

8.4.3 Калибровка

8.4.3.1 Приготовление калибровочных растворов

С помощью мерной пипетки добавляют в колбы Кьельдаля объемом 200 см^3 соответствующие объемы, например 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 и 10,0 см^3 стандартного раствора ортофосфата (4.1.11). Концентрация ортофосфата c_P в этих растворах находится в диапазоне от 0,04 до 0,4 мг/дм^3. В дальнейшем следуют 8.4.1, начиная со слов: «Осторожно добавляют 2 см^3 серной кислоты (8.1.1) и перемешивают, встряхивая колбу».

8.4.3.2 Окрашивание раствора

В каждую мерную колбу объемом 50 см^3 добавляют, перемешивая, 1 см^3 аскорбиновой кислоты (4.1.5) и через 30 с 2 см^3 кислого раствора молибдата II (4.1.7). Доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

8.4.3.3 Спектрометрические измерения

См. 4.4.3.3

8.4.3.4 Построение калибровочного графика

См. 4.4.3.4.

8.4.4 Определение

8.4.4.1 Окрашивание раствора

Выполняют по 8.4.3.2, используя анализируемую пробу в соответствии с 8.4.1.

8.4.4.2 Спектрометрические измерения

См. 4.4.3.3.

8.5 Обработка результатов

8.5.1 Вычисление

Концентрацию общего содержания фосфора c_P, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$c_P = \frac{(A - A_0)V_{max}}{f \times V_s},$$

где A – величина поглощения порции анализируемой пробы;

A_0 – величина поглощения холостой пробы;

f – угол наклона калибровочной кривой (4.4.3.4);

V_{max} – объем мерной колбы (50 см^3), см^3;

V_s – фактический объем порции анализируемой пробы, см^3.

Учитывают все разбавления, а также разбавления, связанные с добавлением серной кислоты.

Массовую концентрацию фосфора регистрируют следующим образом (используют не более трех значащих цифр):

– c_P < 0,1 мг/дм^3 с точностью до 0,001 мг/дм^3;

– c_P < 10 мг/дм^3 с точностью до 0,01 мг/дм^3;

– c_P ≥ 10 мг/дм^3 с точностью до 0,1 мг/дм^3.

8.5.2 Прецизионность

Данные о прецизионности результатов (таблица В.3) были получены путем исследований, в которых принимали участие 16 лабораторий.

Примечание – Данные для влияющих факторов приведены в приложении А.

8.6 Отчет об испытаниях

Отчет об испытаниях должен включать следующую информацию:

a) полную информацию, необходимую для идентификации пробы;

b) ссылку на настоящий стандарт;

c) ссылку на используемый метод и номер раздела;

d) полученные данные;

e) подробное описание операций, которые не включены в настоящий раздел или рассматриваются как вспомогательные, и факторов, способных оказывать влияние на результаты.

Приложение А
(справочное)

Влияющие факторы

А.1 Кремний

Концентрации кремния до 5 мг/дм^3 Si не оказывают влияния. Однако более высокие концентрации приводят к повышению величины поглощения.

После времени реакции до 30 мин были получены значения, представленные в таблице А.1.

Таблица А.1 – Влияние ионов кремния на результат анализа

Концентрация кремния Si, мг/дм^3	Эквивалентная концентрация фосфора P, мг/дм^3
10	0,005
25	0,015
50	0,025

А.2 Арсенат

Арсенат дает такой же цвет, что и ортофосфат. Это может быть устранено восстановлением арсената в арсенит (4.4.4.1.1) с помощью тиосульфата натрия (4.1.9).

А.3 Сульфидная сера

Допускаются концентрации сульфидной серы до 2 мг/дм^3 S. Более высокие концентрации снижаются до приемлемого уровня восстановлением путем пропускания газообразного азота через подкисленную пробу (подкисление выполняется согласно 6.4.1).

А.4 Фторид

Допускаются концентрации фторида до 70 мг/дм^3. При концентрации выше 200 мг/дм^3 окрашивания не происходит.

А.5 Переходные металлы

А.5.1 Присутствие примесей железа влияет на интенсивность цвета, однако при концентрации Fe 10 мг/дм^3 это влияние составляет менее 5 %. Существует линейная зависимость между количеством ванадата и интенсивностью цвета раствора, при концентрации ванадия 10 мг/дм^3 усиление цвета составляет около 5 %.

А.5.2 Хром (III) и хром (VI) при концентрации до 10 мг/дм^3 не оказывают влияния, однако при концентрации Cr около 50 мг/дм^3 величина поглощения повышается примерно на 5 %.

А.5.3 Медь при концентрациях до 10 мг/дм^3 не оказывает влияния.

А.6 Морская вода

Колебания солености оказывают незначительное влияние на интенсивность цвета.

А.7 Нитрит

Если концентрация нитрита превышает 3,29 мг/дм^3, может произойти обесцвечивание. Небольшой избыток сульфаминовой кислоты разрушает нитрит, 100 мг кислоты может нейтрализовать нитрит в концентрации 32,9 мг/дм^3.

Приложение В
(справочное)

Прецизионность результатов

Приведенные в таблице В.1 данные о прецизионности результатов были получены в результате исследований, организованных Финляндией, в которых принимали участие 16 лабораторий. Исследования проводились на основе метода, приведенного в разделе 4.

Таблица В.1 – Прецизионность результатов согласно разделу 4

Анализируемый компонент	Количество проб *n*	Среднее значение, мг/дм^3	Стандартное отклонение		
			Повторяемость	Воспроизводимость	
			абсолютная, мг/дм^3	абсолютная, мг/дм^3	относительная, %
Ортофосфат в присутствии полифосфата	70	0,0576	0,0022	0,0108	18,8
Ортофосфат	69	0,3127	0,00481	0,0324	10,4
Ортофосфат в присутствии арсената и полифосфата	78	0,192	0,00401	0,0348	18,1
Ортофосфат в присутствии арсената	78	0,1013	0,00577	0,0221	21,8

Приведенные в таблице В.2 данные о прецизионности результатов были получены в результате исследований, в которых принимали участие 15 лабораторий. Исследования проводились с использованием метода, приведенного в разделе 6.

Таблица В.2 – Прецизионность результатов согласно разделу 6

Анализируемый компонент	Количество проб *n*	Среднее значение, мг/дм^3	Стандартное отклонение		
			Повторяемость	Воспроизводимость	
			абсолютная, мг/дм^3	абсолютная, мг/дм^3	относительная, %
Полифосфат	79	0,1792	0,00659	0,0446	24,8
Полифосфат в присутствии органически связанного фосфора	65	0,1749	0,00709	0,0259	14,8

Приведенные в таблице В.3 данные о прецизионности результатов были получены в результате исследований, в которых принимали участие 16 лабораторий. Во время исследований использовались как метод окисления пероксидисульфатом, так и метод разложения смесью азотной и серной кислот, тем не менее существенных различий при анализе проб замечено не было.

Таблица В.3 – Прецизионность результатов согласно разделам 7 и 8

Анализируемый компонент	Количество проб *n*	Среднее значение, мг/дм^3	Стандартное отклонение		
			Повторяемость	Воспроизводимость	
			абсолютная, мг/дм^3	абсолютная, мг/дм^3	относительная, %
Органически связанный фосфор индигосульфонат	70	0,0687	0,00383	0,00832	12,0
Органически связанный фосфор и флороглюцин	58	0,4381	0,0128	0,0369	8,4

Библиография

[1] Schouwenberg J.C. and Walings I. Anal.Chim. Acta, 37, 1967, h.h. 271 – 274
(Шоувенберг Дж.И. и Уолингс И., Anal. Chim. Acta, 37, 1967, стр. 271 – 274)

[2] Koroleff F. Determination of phosphorus. Methods on seawater analysis. Weinheim, Verlag Chemie GmbH , 1977, and 2nd., 1983
(Королев Ф. Определение фосфора. Методы анализа морской воды. Weinheim, Yerlag Chemie GmbH, 1977 и второе издание, 1983)

Ответственный за выпуск *В.Л. Гуревич*

Сдано в набор 05.12.2005 Подписано в печать 26.12.2005 Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Печать ризографическая Усл. печ. л. 2,32 Уч.-изд. л. 1,10 Тираж экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение:
НП РУП "Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации (БелГИСС)"
Лицензия № 02330/0133084 от 30.04.2004
БелГИСС, 220113, г. Минск, ул. Мележа, 3

gost.e-ecolog.ru