МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10.739–2010

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ОБЩЕГО ФОСФОРА В МОРСКИХ ВОДАХ

Методика измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия

Москва
2010

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным учреждением «Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова» (ФГУ «ГОИН»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Е.Н. Ктиторова, Ю.С. Лукьянов, Е.М. Ульянова

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 01.11.2010 г., ГУ «НПО «Тайфун» 15.10.2010 г.

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ № 18.7 – 2010 выдано 07.06.2010 ГУ «НПО «Тайфун»

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.10.739–2010 от 15.11.2010 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.10.243-92 «Руководство по химическому анализу морских вод» в части раздела «Общий фосфор» (С. 81–87)

© ФГУ «ГОИН», 2010

Содержание

Содержание 3
Введение 4
1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 3
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам 3
5 Метод измерений 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6
7 Требования к квалификации операторов 7
8 Требования к условиям измерений 7
9 Требования к отбору и хранению проб 7
10 Подготовка к выполнению измерений 8
11 Установление градуировочных зависимостей 11
12 Контроль стабильности градуировочной характеристики 12
13 Порядок выполнение измерений 13
14 Обработка результатов измерений 14
15 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 16
Приложение А (рекомендуемое) Проведения фильтрования проб морской воды 20
Приложение Б (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов дигидрофосфата калия АР1-Р, АР2-Р, АР3-Р для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации общего фосфора в морских водах 22
Библиография 28

Введение

Соединения фосфора относятся к биогенным компонентам химического состава морских вод имеющих особое значение для развития жизни в водных объектах.

Соединения фосфора встречаются во всех живых организмах, они регулируют энергетические процессы клеточного обмена. Содержание общего фосфора в незагрязненных морских водах составляет единицы или десятки микрограмм в литре.

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. В таких случаях соединения фосфора рассматривают как загрязняющие вещества.

Повышенные концентрации соединений фосфора в водах обусловлены, главным образом, бытовыми, промышленными и сельскохозяйственными стоками.

В водах соединения фосфора присутствуют в виде неорганических (ортофосфатов, полифосфатов) и органических соединений, и могут находиться в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. Как правило, преобладающей формой являются ортофосфаты. 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 (валовом) содержании.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ОБЩЕГО ФОСФОРА В МОРСКИХ ВОДАХ

Методика измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия

Дата введения – 2011–07–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации общего фосфора в пробах морских вод и вод морских устьев рек в диапазоне от 5,0 до 1000,0 мкг/дм^3 фотометрическим методом после окисления персульфатом калия.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за состоянием и загрязнением морских вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005–88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны;

ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.3.08–82 Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества морских вод

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

ГОСТ Р 51592–2000 Вода. Общие требования к отбору проб

РМГ 61–2003 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

РМГ 76–2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

Примечание – Ссылки на остальные стандарты и технические документы приведены в разделе 4 в разделах А2 (приложение А), Б3, Б4 (приложение Б).

3 Требования к показателям точности измерений

При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений, характеристики погрешности результата измерений с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений массовой концентрации общего фосфора X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) ±Δ, мкг/дм^3
От 5,00 до 100,00 включ. Св. 100,00 до 1000,0 включ.	0,05+0,03X 0,02X	0,08+0,04X 0,05X	0,16+0,08X 0,10X

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

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

– спектрофотометр любого типа, работающий на длине волны 882 нм с пределом абсолютной допускаемой погрешности коэффициента пропускания не более 1 %, с кюветами длиной 50 мм;

– весы лабораторные по ГОСТ 53228–2008, высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 200 г и пределом допускаемой погрешности ±10 мг;

– весы лабораторные по ГОСТ 53228–2008, среднего класса точности, с пределом взвешивания 200 г;

– государственный стандартный образец состава раствора фосфора общего ГСО 7241–96 (далее ГСО);

– дозатор лабораторный по ГОСТ 28311–89, переменного объема, с наконечниками 1–5 $см^3$;

– колбы мерные по ГОСТ 1770–74, 2 класса точности, исполнения 2, 2а, вместимостью 50 $см^3$ – 15 шт.;

– пипетки градуированные по ГОСТ 29227–91, 2 класса точности, исполнения 1, 2, вместимостью 1 $см^3$ – 3 шт., 2 $см^3$ – 2 шт., 5 $см^3$ – 3 шт., 10 $см^3$ – 1 шт.;

– пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169–91, 2 класса точности, исполнения 2, вместимостью 5 $см^3$ – 1шт., 10 $см^3$ – 2 шт.;

– цилиндры по ГОСТ 1770–74, вместимостью 50 $см^3$ – 2 шт., 100 $см^3$ – 2 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.;

– колбы по ГОСТ 25336–82, типа Кн или П, исполнения 2, ТХС, вместимостью 100 $см^3$ – 15 шт.;

– пробирки по ГОСТ 25336–82, типа П1–10 – 2 шт.;

– стаканы по ГОСТ 25336–82, типа В–1, ТХС, вместимостью100 $см^3$ – 1 шт., 250 $см^3$ – 2 шт., 600 $см^3$ – 3 шт.;

– стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336–82, типа СВ–19/9 и СВ–24/10;

– капилляры стеклянные, запаянные с одного конца;

– воронки лабораторные по ГОСТ 25336–82, диаметром 36 мм и 56 мм;

– промывалка;

– склянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла с завинчивающимися или притертыми пробками, вместимостью 100 $см^3$, 250 $см^3$, 500 $см^3$.

– посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов, вместимостью 100 $см^3$, 250 $см^3$, 500 $см^3$;

– аквадистиллятор ДЭ–4–2 по ТУ–16–10721–79;

– холодильник бытовой;

– электроплитка по ГОСТ 14919–83, с закрытой спиралью.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, имеющих аналогичные или лучшие метрологические характеристики.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы:

– аммоний молибденовокислый (молибдат аммония) по ГОСТ 3765–78, ч.д.а.;

– аскорбиновая кислота по ФС 42-2668-95, фармакопейная;

– калий сурьмяно-виннокислый (антимонилтартрат калия) по ТУ 6–09–803–76, ч.д.а. (допускается ч.);

– калий надсернокислый (калия персульфат) по ГОСТ 4146–74, х.ч.;

– кислота серная по ГОСТ 4204–77, х.ч.;

– кислота соляная по ГОСТ 3118–77, ч.д.а.;

– натрия гидроокись по ГОСТ 4328–77, ч.д.а.;

– хлороформ по ГОСТ 20015–88, очищенный;

– вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

– фильтры бумажные обеззоленные по ТУ 6–09–1678–86, «белая лента».

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

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации общего фосфора основано на переводе всех фосфорсодержащих соединений

содержащихся в пробе в ортофосфаты путем окисления персульфатом калия при кипячении [1], [2].

Ортофосфаты затем определяют фотометрическим методом по реакции с молибдатом аммония. Максимум оптической плотности образовавшегося соединения наблюдается при длине волны 882 нм.

При анализе пробы, отфильтрованной через мембранный фильтр, определяют содержание растворенного общего фосфора. Валовое содержание определяют анализируя тщательно перемешанную нефильтрованную пробу.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации общего фосфора в морских водах соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах [3].

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

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

6.4 При работе с кислотой и гидроокисями руки должны быть защищены резиновыми перчатками, глаза – защитными очками.

6.5 Отработанные растворы кислот и гидроокисей сливают в канализацию после нейтрализации.

6.6 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием со стажем работы в лаборатории не менее 6 мес.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (22±5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока (50±1) Гц.

9 Требования к отбору и хранению проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 17.1.3.08 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Пробу отбирают в стеклянную посуду после двухкратного ополаскивания морской водой склянки и пробки. Объем пробы 150–200 $см^3$. Для анализа растворенных форм общего фосфора, фильтрование проб осуществляют немедленно после отбора пробы в соответствии с приложением А.

Вследствие биохимической неустойчивости соединений фосфора определение следует проводить как можно быстрее после отбора пробы.

Если анализ не может быть выполнен в день отбора, пробу консервируют, добавляя 1 $см^3$ хлороформа на 200 $см^3$ воды, и хранят при температуре от 3-5 °С не более 2-3 дней. Хранение пробы при минус 18 °С

возможно до 10 дней при замораживании в полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор молибдата аммония

Раствор готовят растворением 8,08 г молибдата аммония в 90 $см^3$ теплой дистиллированной воды. Если соль не растворяется, оставляют раствор до следующего дня. Если раствор остается мутным, его фильтруют через бумажный обеззоленный фильтр «белая лента». Хранят раствор в темной склянке не более 1 мес.

10.1.2 Раствор калия сурьмяновиннокислого (антимонилтартрата калия)

Для приготовления раствора 3,35 г калия сурьмяновиннокислого растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в темной склянке в холодильнике до появления осадка.

10.1.3 Раствор серной кислоты 1:3

В стакан вместимостью 600 $см^3$ осторожно приливают при непрерывном перемешивании 100 $см^3$ концентрированной серной кислоты к 300 $см^3$ дистиллированной воды. После охлаждения раствор переносят в толстостенную склянку.

10.1.4 Смешанный реактив

Для получения смешанного реактив к 200 $см^3$ серной кислоты (10.1.3) медленно приливают при перемешивании 45 $см^3$ раствора молибдата аммония (10.1.1), а затем 5 $см^3$ раствора антимонилтартрата калия (10.1.2). Полученный реагент хранят в темной склянке в холодильнике. В таких условиях реагент устойчив в течение 3 мес.

10.1.5 Раствор аскорбиновой кислоты

Раствор аскорбиновой кислоты готовят растворением 2 г кислоты в 18 $см^3$ дистиллированной воды. При хранении в холодильнике в темной склянке раствор устойчив 1 мес.

10.1.6 Раствор соляной кислоты, 5 %-ный

К 360 $см^3$ дистиллированной воды приливают 50 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и перемешивают.

10.1.7 Раствор гидроокиси натрия, 10 %-ный

Растворяют 25 г гидроокиси натрия в 225 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде с плотно завинчивающейся пробкой.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

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

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. Для приготовления градуировочного раствора № 1

отбирают 4,0 $см^3$ образца с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 $см^3$ и переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация общего фосфора в градуировочном растворе № 1 составляет 20 $мг/дм^3$ (если концентрация фосфора в ГСО не равна точно 0,500 $мг/см^3$, рассчитывают массовую концентрацию фосфора в градуировочном растворе № 1 в соответствии с концентрацией конкретного образца). Для консервации добавляют 1 $см^3$ хлороформа. Раствор устойчив при хранении в холодильнике в плотно закрытой склянке в течение 2 мес.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 5,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация общего фосфора в градуировочном растворе № 2 составляет 1,00 $мг/дм^3$. Раствор хранению не подлежит.

10.2.2 При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованные растворы, приготовленные из дигидрофосфата калия. Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложении Б.

10.3 Подготовка посуды

Посуду, используемую для определения соединений фосфора, периодически обрабатывают горячим 5 % раствором соляной кислоты, после чего посуду тщательно промывают дистиллированной водой.

Новую посуду или посуду после анализа сильно загрязненных проб заливают на несколько часов концентрированной серной кислотой, затем промывают водой. Синий налет на стенках колб можно устранить промыванием 10 % раствором щелочи.

Использовать посуду для других определений не рекомендуется.

11 Установление градуировочных зависимостей

11.1Для выполнения измерений устанавливают градуировочные характеристики в двух диапазонах массовых концентраций общего фосфора.

Диапазон 1 для массовых концентраций общего фосфора от 5 до 100 мкг/дм^3.

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 50 см^3 градуированными пипетками вместимостью 1, 2 и 5 см^3 вносят 0; 0,25; 0,50; 1,50; 2,50; 4,00; 5,00 см^3 градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией общего фосфора 1,00 мг/дм^3, доводят объём растворов до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовые концентрации фосфора в полученных образцах равны соответственно 0; 5,0; 10,0; 30,0; 50,0; 80,0; 100,0 мкг/дм^3.

Каждый образец для градуировки готовят параллельно не менее трех раз.

Диапазон 2 для массовых концентраций общего фосфора от 100 до 1000 мкг/дм^3.

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 50 см^3 градуированными пипетками вместимостью 1, 2 и 5 см^3 вносят 0; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,50 см^3 градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией общего фосфора 20,00 мг/дм^3, доводят объём растворов до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовые концентрации общего фосфора в полученных образцах равны соответственно 0; 100; 200; 400; 600; 1000 мг/дм^3.

Каждый образец для градуировки готовят параллельно не менее трех раз.

11.2Для построения градуировочного графика (градуировочной характеристики) содержимое каждой колбы полностью переносят в конические колбы на 100 см^3 и добавляют к ним последовательно 1,4 см^3

смешанного реактива и 0,35 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты. Растворы перемешивают и через 5 мин измеряют их оптическую плотность при длине волны 882 нм в кювете длиной 50 мм относительно дистиллированной воды.

Среднее значение оптической плотности холостого опыта (раствора, не содержащего добавки общего фосфора) вычитают из усредненного значения оптической плотности растворов, содержащих добавки общего фосфора.

Градуировочный график строят по средним значениям оптической плотности в зависимости от концентрации общего фосфора.

11.3 Градуировочные зависимости необходимо устанавливать не реже одного раза в год и обязательно каждый раз после приготовления новых растворов или регулировки прибора.

12 Контроль стабильности градуировочной характеристики

12.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед выполнением измерений массовой концентрации общего фосфора в серии проб. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 11.1 (не менее 3 для каждой градуировочной зависимости).

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующего условия

$$|X - C| \le \sigma_R, \qquad (1)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации общего фосфора в образце, $мкг/дм^3$;

C – приписанное значение массовой концентрации общего фосфора в образце, $мкг/дм^3$;

σ_R – показатель воспроизводимости для концентрации C, мкг/дм^3 (таблица 1).

Если условие стабильности не выполняется для одного образца для градуировки, 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 градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градировочную зависимость.

12.2Разность между результатом измерения X и приписанным значением массовой концентрации C должна иметь как положительное, так и отрицательное значение. Если все значения имеют один знак, это свидетельствует о наличии систематической ошибки. В этом случае также требуется установить новую градировочную зависимость.

13 Порядок выполнение измерений

Отмеривают мерным цилиндром вместимостью 50 см^3 две аликвоты по 50 см^3 отфильтрованной (при определении массовой концентрации растворенного общего фосфора) или тщательно перемешанной нефильтрованной (при определении валового содержания общего фосфора) анализируемой воды, помещают их в термостойкие конические колбы на 100 см^3 и добавляют к каждой аликвоте 0,5 г персульфата калия.

Раствор выпаривают на электроплитке до объема 8–10 см^3. Для выпаривания морских вод с высокой соленостью в колбу необходимо опустить стеклянные капилляры, запаянные с одного конца, для равномерного кипения растворов, так как в противном случае раствор может выбросить из колбы.

Если анализируется отфильтрованная проба, после охлаждения до комнатной температуры содержимое колбы количественно с помощью дистиллированной воды переносят в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ через воронки диаметром 25–36 мм и доводят раствор до метки дистиллированной водой.

При анализе нефильтрованной пробы ее фильтруют, предварительно охладив, через фильтр «белая лента», промытый горячей дистиллированной водой, в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$, ополаскивают пробирки и фильтр небольшим количеством дистиллированной воды, собирая промывные воды в те же колбы. Доводят раствор в мерной колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Растворы из мерных колб переносят в сухие конические или плоскодонные колбы вместимостью 100 $см^3$ и приливают последовательно 1,4 $см^3$ смешанного реактива и 0,35 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты. Раствор еще раз перемешивают и через 5 мин измеряют оптическую плотность в кювете длиной 50 мм на спектрофотометре при длине волны 882 нм относительно кюветы с дистиллированной водой.

Одновременно проводят холостой опыт, для чего в две колбы помещают по 50 $см^3$ дистиллированной воды, прибавляют последовательно 1,4 $см^3$ смешанного реактива и 0,35 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты и проводят измерение также как и пробы. В течение рабочего дня достаточно выполнить холостой опыт один раз, если используются одни и те же реактивы.

14 Обработка результатов измерений

14.1 Вычисляют значение оптической плотности A_x, соответствующее концентрации общего фосфора в пробе по формуле

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

где A – среднее значение оптической плотности анализируемой пробы воды, полученное в ходе определения;

A_1 – среднее значение оптической плотности холостой пробы.

По соответствующей градуировочной характеристике находят массовую концентрацию общего фосфора в анализируемой пробе воды X, мкг/дм^3, согласно полученному значению оптической плотности A_x.

14.23а результат $\bar{X}$ принимают среднее арифметическое из двух параллельных измерений концентрации общего фосфора, если расхождение между ними не превышает предела повторяемости r, который вычисляют по формуле

$$r = 2{,}77\,\sigma_r, \qquad (3)$$

где σ_r – показатель повторяемости по таблице 1, мкг/дм^3.

Если расхождение превышает предел повторяемости, выполняют повторное измерение рабочих проб. При повторном расхождении результаты анализа бракуются, а в лаборатории проводится выяснение причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

14.3Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \ (P = 0{,}95). \qquad (4)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, удовлетворяющее условию повторяемости в соответствии с 14.2;

$\pm\,\Delta$ – границы характеристик погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации общего фосфора (таблица 1), мкг/дм^3.

Примечание – В случае, если результат измерений массовой концентрации общего фосфора ниже границы диапазона измерений, в результате измерений указывают «менее 5,00 мкг/дм^3».

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

15 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

15.1 Общие положения

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

оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности результатов анализа).

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости приведены в таблице 2.

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

Диапазон измерений массовой концентрации общего фосфора X, мкг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, , мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, мкг/дм^3
От 5,0 до 100,0 включ.	0,14+0,08X	0,22+0,11X
Св. 100,0 до 1000,0 включ.	0,06X	0,14X

15.1.2 Оценки внутрилабораторной прецизионности и погрешности

могут быть проведены с использованием алгоритмов, изложенных в рекомендациях РМГ 61 при реализации этих алгоритмов в конкретной лаборатории.

Примечание – Допустимо, на начальном этапе внедрения процедуры внутреннего контроля или при сложности организации в лаборатории работ по оценке показателей качества результатов анализа морских вод, лабораторные характеристики погрешности устанавливать расчетным способом на основе следующих выражений $\Delta_л = 0{,}84\ \Delta$; $R_л = 0{,}84R$; $\sigma_{R_л} = \frac{\sigma_R}{1{,}2}$.

15.1.3 Периодичность контроля регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории (или другом документе системы качества, регламентирующем процедуры внутрилабораторного контроля) с учетом требований РМГ 76.

Примечание – При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в двух лабораториях, проводят по ГОСТ Р ИСО 5725-6 с использованием значений предела воспроизводимости R, приведенного в таблице 2.

15.2 Оперативный контроль повторяемости

Для контроля повторяемости пробу воды делят на две части и проводят параллельные измерения в соответствии с разделом 13.

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

$$r_к = |X_1 - X_2|, \qquad (5)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений массовой концентрации фосфатов в пробе, мкг/дм^3.

Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \leq r, \qquad (6)$$

где r – предел повторяемости r, мкг/дм^3, в соответствии с таблицей 2.

При невыполнении условия (6) процедуру измерения повторяют. При повторном невыполнении условия (6) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их в соответствии с РМГ 76.

15.3 Контроль погрешности выполнения измерений с использованием метода добавок

15.3.1 Контроль проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| \bar{X}' - \bar{X} - C \right|, \qquad (7)$$

где $\bar{X}'$ – результат контрольного измерения массовой концентрации общего фосфора в пробе с известной добавкой, мкг/дм^3;

$\bar{X}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации общего фосфора в рабочей пробе, мкг/дм^3;

C – величина добавки, мкг/дм^3.

15.3.2 Норматив контроля погрешности лаборатории K, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{лX'})^2 + (\Delta_{лX})^2}, \qquad (8)$$

где $\Delta_{лX'}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации общего фосфора в пробе с добавкой, мкг/дм^3;

$\Delta_{лX}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации общего фосфора в рабочей пробе, мкг/дм^3.

Если результат контрольной процедуры $K_к$ удовлетворяет условию

$$| K_к | \leq K, \qquad (9)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

15.3.3 При невыполнении условия (9) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (9), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Приложение А

(рекомендуемое)

Проведение фильтрования проб морской воды

А.1 Назначение и область применения

Настоящее приложение регламентирует процедуру проведения фильтрования проб морской воды при определении растворенных форм общего фосфора.

А.2 Оборудование, вспомогательные устройства

А.2.1 Колба с тубусом (Бунзена) по ГОСТ 25336-82, вместимостью 500 $см^3$.

А.2.2 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2» по ТУ 6-55-221-1-29-89, с размером пор 0,45 мкм или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

А.2.3 Воронка Бюхнера № 1 или № 2 по ГОСТ 9147-80.

А.2.4 Насос вакуумный.

А.2.5 Трубки пластиковые соединительные.

А.2.6 Промывалка.

А.3 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

А.4 Требования к квалификации операторов

Фильтрование проб может проводить инженер или лаборант, прошедший специальную подготовку.

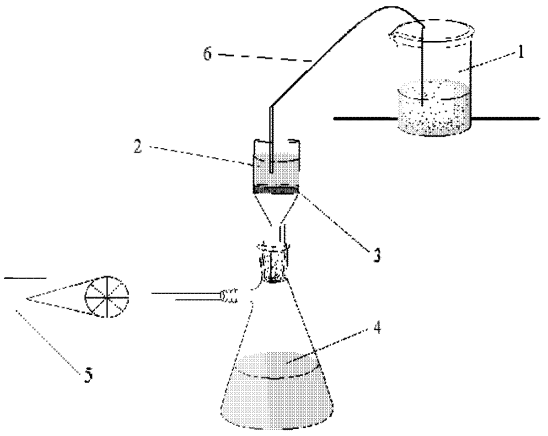
А.5 Схема проведения фильтрования

А.5.1 Очистка мембранных фильтров

Для очистки от органических веществ мембранные фильтры кипятят в дистиллированной воде три раза по 20 мин, каждый раз меняя воду. Избыток влаги с мембран после кипячения удаляют, промокая их о фильтровальную бумагу. Хранят в склянке с широким горлом с пришлифованной пробкой.

А.5.2 Проведение фильтрования

Пробу морской воды фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм или фильтр «синяя лента», отбрасывая при этом первые 20 $см^3$ фильтрата. Для этого собирают установку в соответствии с рисунком А.1, помещают фильтр на дно воронки для фильтрования и включают вакуумный насос. Работу вакуумного насоса необходимо постоянно контролировать.



1 – проба воды; 2 – воронка для фильтрования; 3 – фильтр; 4 – колба Бунзена; 5 – вакуумный или водоструйный насос; 6 – трубки соединительные.

Рисунок А.1 – Установка для фильтрования пробы воды

Приложение Б

(рекомендуемое)

Методика
приготовления аттестованных растворов дигидрофосфата калия АР1-Р, АР2-Р, АР3-Р для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации общего фосфора в морских водах

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов дигидрофосфата калия, предназначенных для установления градуировочных характеристик и контроля точности результатов измерений массовой концентрации общего фосфора в морских водах.

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов дигидрофосфата калия

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1-Р	АР2-Р	АР3-Р
Аттестованное значение массовой концентрации общего фосфора, мг/дм^3	100,00	20,00	1,00
Границы погрешности массовой концентрации общего фосфора (Р=0,95), мг/дм^3	± 0,52	± 0,23	± 0,02

Б.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Б.3.1 Весы лабораторные по ГОСТ 53228–2008 , высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 200 г и пределом допускаемой погрешности ±10 мг.

Б.3.2 Колбы мерные по ГОСТ 1770-74, 2 класса точности исполнения 2, 2а, вместимостью 500 $см^3$ – 1 шт., 100 $см^3$ – 1 шт. , 50 $см^3$ – 1 шт.

Б.3.3. Пипетки по ГОСТ 29169-91, с одной отметкой, 2 класса точности, исполнения 2, вместимостью 10 $см^3$ – 1 шт., 5 $см^3$ – 1 шт.

Б.3.4. Пипетка по ГОСТ 29227-91, градуированная, 2 класса точности, исполнения 1, вместимостью 2 $см^3$ – 1 шт.

Б.3.5 Стаканчик для взвешивания (бюкс) по ГОСТ 25336-82, типа СВ–19/9 .

Б.3.6 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

Б.3.7 Шпатель.

Б.3.8 Промывалка.

Б.3.9 Эксикатор по ГОСТ 25336-82, исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм.

Б.3.10 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Б.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

Б.4.1 Калий фосфорнокислый однозамещенный (дигидрофосфат калия) по ГОСТ 4198-75, х.ч., с содержанием основного вещества KH_2PO_4 не менее 99,5 %.

Б.4.2 Кальция хлорид безводный по ТУ 6-09-4711-81, ч., безводный гранулированный.

Б.4.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Б.4.4 Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

Б.5 Процедура приготовления аттестованных растворов дигидрофосфата калия

Б.5.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-Р

На аналитических весах взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,220 г дигидрофосфата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 105–110 °С в течение 1 ч и охлажденного до комнатной температуры в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в свежеперегнанной дистиллированной воде, добавляют 2 $см^3$ хлороформа, доводят объём раствора до метки, и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фосфора 100 $мг/дм^3$.

Б.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-Р

Пипеткой с одной отметкой отбирают 10 $см^3$ раствора АР1-Р, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят до метки свежеперегнанной дистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фосфора 20,0 $мг/дм^3$.

Б.5.3 Приготовление аттестованного раствора АР3-Р

Пипеткой с одной отметкой отбирают 5 $см^3$ раствора АР2-Р, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки свежеперегнанной дистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фосфора 1,00 $мг/дм^3$.

Б.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Б.6.1 Аттестованное значение массовой концентрации фосфора в растворе АР1-Р C_1, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 1000 \cdot 30{,}97}{V \cdot 136{,}09}, \qquad (Б.1)$$

где m – масса навески дигидрофосфата калия, г;

30,97 – молярная масса фосфора, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см^3;

136,09 - молярная масса дигидрофосфата калия, г/моль.

Б.6.2 Аттестованное значение массовой концентрации фосфора в растворе АР2-Р C_2, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1}{5}, \qquad (Б.2)$$

Б.6.3 Аттестованное значение массовой концентрации фосфора в растворе АР3-Р C_3, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2}{20}, \qquad (Б.3)$$

Б.6.4 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Р Δ_1 с массовой концентрацией фосфора 100 мг/дм^3 выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta_m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}, \qquad (Б.4)$$

где C_1 – приписанное раствору значение массовой концентрации фосфора, мг/дм^3;

μ – массовая доля основного вещества (KH_2PO_4) в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч.;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ;

m – масса навески дигидрофосфата калия, г;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Р

$$\Delta_1 = 100 \cdot \sqrt{(\frac{0,5}{99,5})^2 + (\frac{0,0002}{0,220})^2 + (\frac{0,40}{500})^2} = 0,52 \text{ мг/дм}^3 .$$

Б.6.5 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованных растворов АР2-Р (Δ_2) и АР3-Р (Δ_3) с массовой концентрацией фосфора 20,0 и 1,00 мг/дм^3, соответственно, выполняют по формуле

$$\Delta_i = C_i \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_k}{C_k})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_2}}{V_2})^2} , \qquad (Б.5)$$

где C_i – приписанное растворам АР2-Р и АР3-Р значение массовой концентрации фосфора, мг/дм^3;

C_k – значение массовой концентрации фосфора, приписанное раствору, используемому для приготовления раствора АР2-Р или АР3-Р, мг/дм^3;

Δ_k – предел возможного значения погрешности приготовления раствора с массовой концентрацией фосфора C_k;

V_1 – вместимость мерной колбы, см^3 ;

Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 .

V_2 – номинальный объем раствора, отбираемого пипеткой, см^3 ;

Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см^3 .

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-Р

$$\Delta_2 = 20 \cdot \sqrt{(\frac{0,52}{100})^2 + (\frac{0,12}{50})^2 + (\frac{0,1}{10})^2} = 0,23 \text{ мг/дм}^3.$$

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-Р

$$\Delta_3 = 1,0 \cdot \sqrt{(\frac{0,23}{20})^2 + (\frac{0,2}{100})^2 + (\frac{0,05}{5})^2} = 0,02 \text{ мг/дм}^3.$$

Б.7 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

Б.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

Б.9 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации фосфора, погрешности ее установления и даты приготовления.

Б.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-Р хранят не более 3 мес при температуре 4–8 °С. Аттестованный раствор АР2-Р хранят не более 2 недель при температуре 4–8 °С. Аттестованный раствор АР3-Р хранению не подлежит.

Библиография

[1] Руководство по методам химического анализа морских вод. – Л.: Гидрометеоиздат, 1977

[2] Morphy J. and Riley J. P. Modified single solution method for the-determination of phosphate in natural waters. – Analyt. Chim. Acta, 1962, v. 27 № 1

[3] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета – Л.: Гидрометеоиздат, 1983

Ключевые слова: вода морская, массовая концентрация, общий фосфор, методика измерений, фотометрический метод

Лист регистрации изменений

Номер изме-нения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

gost.e-ecolog.ru