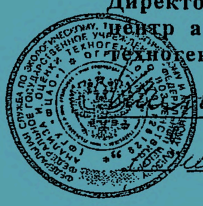
ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



_____ К.А. Сапрыкин

_____ 2007 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОРТОФОСФАТОВ, ПОЛИФОСФАТОВ И ФОСФОРА ОБЩЕГО В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:4.248-07

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2007 г.

gost.e-ecolog.ru

Методика внесена в ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РЕЕСТР МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ, ДОПУЩЕННЫХ ДЛЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ И МОНИТОРИНГА (ПНД Ф) на основании протокола заседания Научно-технического совета.

Заместитель директора ФГУ «ФЦАО»
председатель НТС, к.т. н. А.В. Лебедев

Разработчик:

Аналитический центр «РОСА»
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, 7
Телефон: (495) 439 52 13. Факс: (495) 435 13 00

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику фотометрического определения полифосфатов, фосфора общего и растворенных ортофосфатов (фосфат-ионов) (в пересчете на PO_4) в пробах питьевых, природных и сточных вод при массовых концентрациях:

Таблица 1

Показатель	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	
	Питьевая, природная вода	Сточная вода
ортофосфаты	0,05 – 100	0,1 – 500
полифосфаты	0,05 – 10	0,1 – 100
фосфор общий	0,05 – 10	0,1 – 100

Если массовая концентрация определяемого показателя превышает верхнюю точку градуировочного графика, анализируемую пробу разбавляют.

Если массовая концентрация определяемого показателя в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона измеряемых концентраций, то допускается разбавление пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы концентрация определяемого показателя соответствовала регламентированному диапазону.

Определению мешают сероводород и сульфиды в концентрациях, превышающих 3 мг/дм^3. Мешающее влияние устраняют, прибавляя перманганат калия к 100 см^3 анализируемой воды в таком количестве, чтобы при встряхивании в течение 1-2 минут сохранялась слабо-розовая окраска. Затем прибавляют реактивы в обратном, чем указано в методике порядке: сначала приливают раствор аскорбиновой кислоты, перемешивают и добавляют раствор смешанного молибденово-кислого реактива. В таком же порядке прибавляют реактивы в присутствии хроматов в концентрации более 2 мг/дм^3.

Мешающее влияние нитритов устраняют добавлением сульфаминовой кислоты, входящей в состав смешанного молибденово-кислого реактива.

Мышьяк, ртуть, кремний мешают определению в концентрациях более 5 мг/дм^3, ванадий и медь в концентрациях более 10 мг/дм^3. Мешающее влияние кремния устраняется в ходе анализа за счет высокой кислотности используемого реактива, а также разбавлением пробы перед анализом. Влиянием мышьяка и металлов можно пренебречь, поскольку они, как правило, находятся в воде в концентрациях значительно ниже 10 мг/дм^3.

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

1.1. Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2.

Значения характеристик погрешности и её составляющих при доверительной вероятности P=0,95

Определяемый показатель	Диапазон измерений, мг/дм^3 PO_4	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r(\delta)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R(\delta)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ, %
Питьевые и природные воды				
ортофосфаты	0,05 – 100	5	6	15
полифосфаты	0,05 – 10	6	10	25
фосфор общ.	0,05 – 0,5 0,5 – 10	8 4	11 6	25 15
Сточные воды				
ортофосфаты	0,1 – 1,0 1,0 – 500	9 6	13 9	26 18
полифосфаты	0,1 –1,0 1,0 – 10 10 – 100	12 9 5	17 13 8	35 28 18
фосфор общ.	0,1 – 0,5 0,5 – 50 50 – 100	16 9 3	22 12 4	48 25 10

1.2. Значение показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на взаимодействии ортофосфатов с молибдатом аммония в кислой среде с образованием молибдофосфорной кислоты, её восстановлением аскорбиновой кислотой в присутствии хлорида сурьмы с последующим фотометрическим измерением окрашенной в синий цвет восстановленной формы молибдофосфорной кислоты (молибденовой сини) при длине волны 880-890 нм.

Определение полифосфатов и фосфора общего проводят после предварительного гидролиза и/или минерализации их до ортофосфатов. Блок-схема анализа растворенных ортофосфатов, полифосфатов и фосфора общего приведена в Приложении 1.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. *Средства измерений и вспомогательное оборудование*

3.1.1. Весы лабораторные по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 210 г и ценой деления 0,0001 г.

3.1.2. Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или деминерализованной степени чистоты 2 по ИСО 3696.

3.1.3. Государственный стандартный образец состава водного раствора ортофосфат ионов (фосфат-ионов).

3.1.4. Защитный экран для реактора минерализации, изготовленный из поликарбоната, толщиной 4,5 мм и высотой 37,5 см;

3.1.5. Колбы мерные вместимостью 50, 100, 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

3.1.6. Пипетки вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$ по ГОСТ 29227, 2 класс точности.

3.1.7. Пипетки с одной меткой вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$ по ГОСТ 29169, 2 класс точности.

3.1.8. Реактор для проведения минерализации с ячейками под круглые кюветы, обеспечивающий температуру 120 ± 2°С;

3.1.9. Спектрофотометр, обеспечивающий проведение измерения при длине волны 880 – 890 нм, снабженный адаптером под круглые кюветы 16 × 100 мм.

3.1.10. Флаконы из темного стекла вместимостью 250, 500, 1000 $см^3$ (для хранения реактивов).

3.1.11. *Холодильник бытовой любого типа, обеспечивающий* хранение проб при температуре 2 – 6 °С.

3.1.12. Цилиндр мерный вместимостью 100, 250 $см^3$ по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

Допускается использование других средств измерения с метрологическими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных, и вспомогательных устройств с техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных.

Примечание: *Для мытья посуды не допускается использование синтетических моющих средств.*

3.2. *Реактивы и материалы*

3.2.1. Аммоний молибденовокислый (молибдат аммония), х.ч. по ГОСТ 3765 или по ТУ 6-09-5086.

3.2.2. Аммоний надсернокислый (аммоний персульфат), ч.д.а. по ГОСТ 20478;

3.2.3. Аскорбиновая кислота, ч.д.а. ГФ X ФС 42-2668.

3.2.4. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деминерализованная по ИСО 3696 (2-ой степени чистоты).

3.2.5. Кислота винная, ч.д.а. по ГОСТ 5817.

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

3.2.7. Натрий гидроокись (гидроксид), ч.д.а. по ГОСТ 4328.

3.2.8. Сульфаминовая кислота, ч.д.а по ТУ 6-09-2437.

3.2.9. Сурьма треххлористая (хлорид сурьмы), х.ч. по ТУ 6-09-17-252.

3.2.10. Хлороформ, х.ч. по ТУ 6-09-4263.

3.2.11. Пробирки (кюветы) 16 × 100 мм, круглые, с пластиковыми завинчивающимися пробками.

3.2.12. Салфетки из хлопчатобумажной ткани или бумажные салфетки.

3.2.13. Стаканы вместимостью 150, 250, 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336.

3.2.14. Фильтры мембранные с диаметром пор 0,45 мкм по ГОСТ 25336.

3.2.15. Фильтры обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-95.

Допускается использовать реактивы более высокой квалификации, материалы с техническими характеристиками не хуже, чем у выше указанных или импортные аналоги.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

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

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

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

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа и изучивший правила эксплуатации используемого оборудования.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	20 – 28 °С
относительная влажность воздуха	не более 80% при 25 °С
частота переменного тока	(50 ± 1) Гц
напряжение в сети	(220 ± 22) В.

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

7.1. Отбор проб осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб" и ГОСТ Р 51953-2000 " Вода питьевая Отбор проб." Отбор проб воды осуществляют в стеклянные или полиэтиленовые флаконы. Объём отбираемой пробы не менее 250 см^3.

7.2. Срок хранения проб не более 24 часов после отбора при температуре 2 – 6 °С. Если определение проводят в день отбора, то пробу не консервируют. Если проба не будет проанализирована в тот же день, то её консервируют хлороформом из расчета 2 – 3 см^3 на 1 дм^3 пробы. Консервированная проба хранится до пяти суток при температуре 2 – 6 °С.

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

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

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. *Подготовка прибора*

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

8.2. *Приготовление растворов*

8.2.1. Приготовление раствора аскорбиновой кислоты, 20 г/дм^3

В мерной колбе вместимостью 100 см^3 растворяют 2,0 г аскорбиновой кислоты в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объём раствора до метки дистиллированной водой. Раствор хранят при температуре 2 – 6 °С не более 10 дней.

8.2.2. Приготовление реактивов, входящих в состав смешанного молибденово-кислого реактива

8.2.2.1. Раствор молибдата аммония

В стакане растворяют 12,5 г молибдата аммония приблизительно в 200 $см^3$ дистиллированной воды.

8.2.2.2. Раствор хлорида сурьмы с винной кислотой

В стакане растворяют 0,235 г хлорида сурьмы и 0,6 г винной кислоты приблизительно в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

8.2.2.3. Раствор сульфаминовой кислоты

В стакане растворяют 10 г сульфаминовой кислоты приблизительно в 100 $см^3$. дистиллированной воды.

8.2.3. Приготовление смешанного молибденово-кислого реактива

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ наливают 300 $см^3$ дистиллированной воды, приливают при перемешивании 144 $см^3$ концентрированной серной кислоты. После охлаждения полученного раствора до комнатной температуры в ту же мерную колбу при перемешивании сливают полностью все растворы, приготовленные по п.п.8.2.2.1 – 8.2.2.3. Объём раствора в колбе доводят дистиллированной водой до метки.

Раствор хранят во флаконе из темного стекла при комнатной температуре не более двух месяцев.

8.2.4. Приготовление 0,5 моль/$дм^3$ раствора серной кислоты (0,5 М)

28 $см^3$ концентрированной серной кислоты (ρ = 1,84 г/$см^3$) осторожно смешивают приблизительно с 500 $см^3$ дистиллированной воды. После охлаждения объём раствора доводят до 1000 $см^3$. Срок хранения 6 месяцев при комнатной температуре.

8.2.5. Приготовление раствора гидроокиси натрия концентрации 1 моль/$дм^3$ (1 М)

В термостойком стакане вместимостью 1000 $см^3$ осторожно при перемешивании растворяют 40 г гидроокиси натрия в 500 – 600 $см^3$ дистиллированной воды. После полного охлаждения полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, объём раствора доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора 6 месяцев в полиэтиленовом флаконе при комнатной температуре.

Взвешивание и растворение гидроокиси натрия проводят в защитных очках, в перчатках, под тягой!

8.2.6. Приготовление основного раствора фосфат-ионов с концентрацией 100 мг/$дм^3$

Основной градуировочный раствор с концентрацией фосфат-ионов 100 мг/дм^3 готовят из ампулы ГСО в соответствии с инструкцией по его применению. Срок хранения раствора 6 месяцев при температуре 2 – 6 °С.

8.2.7. Приготовление рабочего раствора (I) с концентрацией фосфат-ионов 10 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 пипеткой помещают 10,0 см^3 основного раствора фосфат-ионов (100 мг/дм^3). Объём раствора доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора 3 месяца при температуре 2 – 6 °С.

8.2.8. Приготовление рабочего раствора (II) с концентрацией фосфат-ионов 1 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 пипеткой помещают 5,00 см^3 рабочего раствора (I) фосфат-ионов. Объём раствора доводят до метки дистиллированной водой. Раствор используют свежеприготовленным.

8.3. *Установление градуировочной характеристики*

В пробирки с завинчивающимися пробками последовательно приливают 0,4, 1,0, 2,5, 5,0 см^3 рабочего раствора (II) с концентрацией фосфатов 1 мг/дм^3 и 1,0, 1,5, 2,0 см^3 рабочего раствора (I) с концентрацией фосфатов 10 мг/дм^3. В каждую пробирку прибавляют дистиллированную воду до объёма 9,00 см^3 — т.е. 8,6, 8,0, 6,5, 4,0 и 8,0, 7,5, 7,0 см^3 соответственно. Далее в пробирки прибавляют по 0,5 см^3 смешанного молибденовокислого реактива. Не ранее чем через 2 минуты прибавляют 0,5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты, закрывают пробирку завинчивающейся пробкой и перемешивают.

Через 15 – 20 минут измеряют оптическую плотность градуировочных растворов относительно холостой пробы при длине волны 880 – 890 нм:

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

Концентрации ортофосфатов в растворах при установлении градуировочной характеристики равны соответственно: 0,04 – 0,10 – 0,25 – 0,50 – 1,00 – 1,50 – 2,00 мг/дм^3.

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

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по одному градуировочному раствору перед выполнением каждой серии анализов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если полученное значение концентрации градуировочного раствора отличается от аттестованного значения не более чем на 10 %. Если условие стабильно-

сти градуировочной характеристики не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное измерение для этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность. Если градуировочная зависимость нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием не менее 2-х других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении отклонения результата строят новую градуировочную характеристику.

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

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Определение ортофосфатов

При необходимости анализируемые пробы фильтруют через фильтр «синяя лента» или мембранный фильтр.

9,0 $см^3$ отфильтрованной пробы (или, при содержании ортофосфатов свыше 2,0 мг/$дм^3$ PO_4, меньший её объём разбавленный до 9,0 $см^3$) наливают в пробирку с завинчивающейся пробкой, прибавляют 0,5 $см^3$ смешанного молибденово-кислого реактива и оставляют не менее чем на 2 минуты. Далее прибавляют 0,5 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты, закрывают пробирку завинчивающейся пробкой и перемешивают.

Через 15 – 20 минут проводят измерение оптической плотности (концентрации, мг/$дм^3$) анализируемой пробы относительно холостой пробы при длине волны 880 – 890 нм.

В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду, проведенную через весь ход анализа.

9.2. Определение полифосфатов

5,0 $см^3$ отфильтрованной пробы или, при содержании полифосфатов свыше 2,0 мг/$дм^3$ PO_4, меньший её объём, разбавленный до 5,0 $см^3$, наливают в пробирку с завинчивающейся пробкой. В пробирку прибавляют 2,0 $см^3$ 0,5 М серной кислоты, закрывают её завинчивающейся пробкой, устанавливают в предварительно нагретый до 120 ± 2 °С минерализатор и выдерживают при этой температуре в течение 30 минут.

После охлаждения в пробирку прибавляют 2,0 $см^3$ 1М гидроокиси натрия, перемешивают раствор. Далее прибавляют 0,5 $см^3$ смешанного молибденово-кислого реактива и оставляют не менее чем на 2 минуты. Прибавляют 0,5 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты, закрывают пробирку и ещё раз перемешивают.

Измерение оптической плотности проводят так же как описано в п. 9.1.

9.3. Определение фосфора общего

5,0 см^3 тщательно перемешанной анализируемой пробы (нефильтрованной!) *или меньший её объём, доведенный до 5,0 см^3,* наливают в пробирку с завинчивающейся пробкой. Прибавляют 2,0 см^3 0,5 М серной кислоты и 0,1 г персульфата аммония закрывают пробирку пробкой, устанавливают в предварительно нагретый до 120 ± 2 °С минерализатор и выдерживают при этой температуре в течение 30 минут.

После охлаждения в пробирку прибавляют 2,0 см^3 1М гидроокиси натрия, перемешивают раствор. Далее прибавляют 0,5 см^3 смешанного молибденово-кислого реактива и оставляют не менее чем на 2 минуты. Прибавляют 0,5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты, закрывают пробирку и ещё раз перемешивают.

Измерение оптической плотности проводят так же как описано в п. 9.1.

10. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. Массовую концентрацию ортофосфатов (мг/дм^3 PO_4) в анализируемой пробе находят по градуировочному графику, учитывая предварительное разбавление пробы по формуле:

$$X_{PO4} = \frac{C_{гр.} \cdot 10}{V_{пробы\ PO4}}$$

где:

X_{PO4} – массовая концентрация ортофосфатов в анализируемой пробе, мг/дм^3 PO_4;

$C_{гр.}$ – массовая концентрация фосфатов, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

$V_{пробы\ PO4}$ – объём анализируемый пробы воды, взятый для анализа, см^3;

10 – общий объём раствора в пробирке, см^3.

10.2. Массовую концентрацию суммы полифосфатов (мг/дм^3 PO_4) в анализируемой пробе находят по формуле:

$$X_{(PO3)n} = \frac{C_{гр.} \cdot 10}{V_{пробы\ (PO3)n}} - X_{PO4}$$

где:

$X_{(PO3)n}$ – массовая концентрация полифосфатов в анализируемой пробе, мг/дм^3 PO_4;

$C_{гр.}$ – массовая концентрация фосфатов, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3 PO_4;

$V_{пробы\ (PO3)n}$ – объём анализируемый пробы воды, взятый для минерализации с серной кислотой по п. 9.2, см^3;

10 – общий объём раствора в пробирке, см^3.

10.3. Массовую концентрацию фосфора общего (мг/дм^3 PO_4) в анализируемой пробе находят по градуировочному графику, учитывая предварительное разбавление пробы по формуле:

$$X_{P_{общ}} = \frac{C_{гр.} \cdot 10}{V_{пробы\ P\ общ}}$$

$X_{P\ общ.}$ – массовая концентрация фосфора общего в анализируемой пробе, мг/дм^3 PO_4

$C_{гр.}$ – массовая концентрация фосфатов, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3 PO_4

$V_{пробы\ Робщ.}$ – объём анализируемый пробы воды, взятый для минерализации с персульфатом аммония по п. 9.3 анализа, см^3;

10 – общий объём раствора в пробирке, см^3.

Примечания: 1. Если пробу предварительно разбавляют в мерной колбе, то это разбавление также учитывают при расчете концентрации.

2. При необходимости представления результата анализа в пересчете на массовую концентрацию Р (мг/дм^3), её рассчитывают по формуле:

$$X_P = 0{,}326 \cdot X_{PO4}.$$

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты количественного анализа в протоколах анализов представляют в виде:

$X \pm \Delta$; мг/дм^3 (P=0,95),

где $\Delta = \delta \times 0{,}01 \times C$ значение показателя точности (см. табл. 2).

Результаты измерений округляют с точностью до:

при содержании от 0,05 до 0,1 мг/дм^3 – 0,001 мг/дм^3

при содержании от 0,1 до 1 мг/дм^3 – 0,01 мг/дм^3

при содержании от 1 до 50 мг/дм^3 – 0,1 мг/дм^3

при содержании свыше 50 мг/дм^3 – 1 мг/дм^3

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости), осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значения r приведены в таблице 3.

12.2. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями, не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в таблице 3.

Таблица 3

Определяемый показатель	Диапазон измерений, мг/дм^3 PO_4	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %
Питьевые и природные воды			
ортофосфаты	0,05 – 100	14	17
полифосфаты	0,05 – 10	17	28
фосфор общий	0,05 – 0,5	22	31
	0,5 – 10	11	17
Сточные воды			
ортофосфаты	0,1 – 1,0	25	36
	1,0 – 500	17	25
полифосфаты	0,1 – 1,0	34	48
	1,0 – 10	25	36
	10 – 100	14	22
фосфор общ	0,1 – 0,5	45	62
	0,5 – 50	25	34
	50 – 100	8	11

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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

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

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур (с использованием метода добавок, с использованием образцов для контроля и т.п.), а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Рекомендуемая процедура контроля с использованием метода добавок приведена в п.13.2.

13.2. Контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = |X_2 - X_1 - C|, \text{ где}$$

X_1 - результат анализа рабочей пробы;

X_2 - результат анализа рабочей пробы с добавкой анализируемого компонента;

С - величина добавки анализируемого компонента;

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$K_к \le K, \text{ где}$$

К - норматив контроля погрешности, рассчитанный по формуле.

$$K = \sqrt{(\Delta_{лх_1})^2 + (\Delta_{лх_2})^2}, \text{ где}$$

$\Delta_{лх1}$ – значение характеристики погрешности измерения концентрации определяемого показателя в рабочей пробе (мг/дм^3);

$\Delta_{лх2}$ - значение характеристики погрешности измерения концентрации определяемого показателя в рабочей пробе с добавкой (мг/дм^3).

Значения $\Delta_{лх1}$ и $\Delta_{лх2}$ в мг/дм^3 устанавливаются лабораторией при реализации методики и обеспечиваются контролем стабильности результатов измерений.

Примечание: Допустимо характеристику погрешности для результатов измерений (X_1 и X_2) при внедрении методики в лаборатории рассчитывать по формуле: $\Delta_л = 0{,}84 \times \Delta$, где

$$\Delta = 0{,}01 \times \delta \times X_i;$$

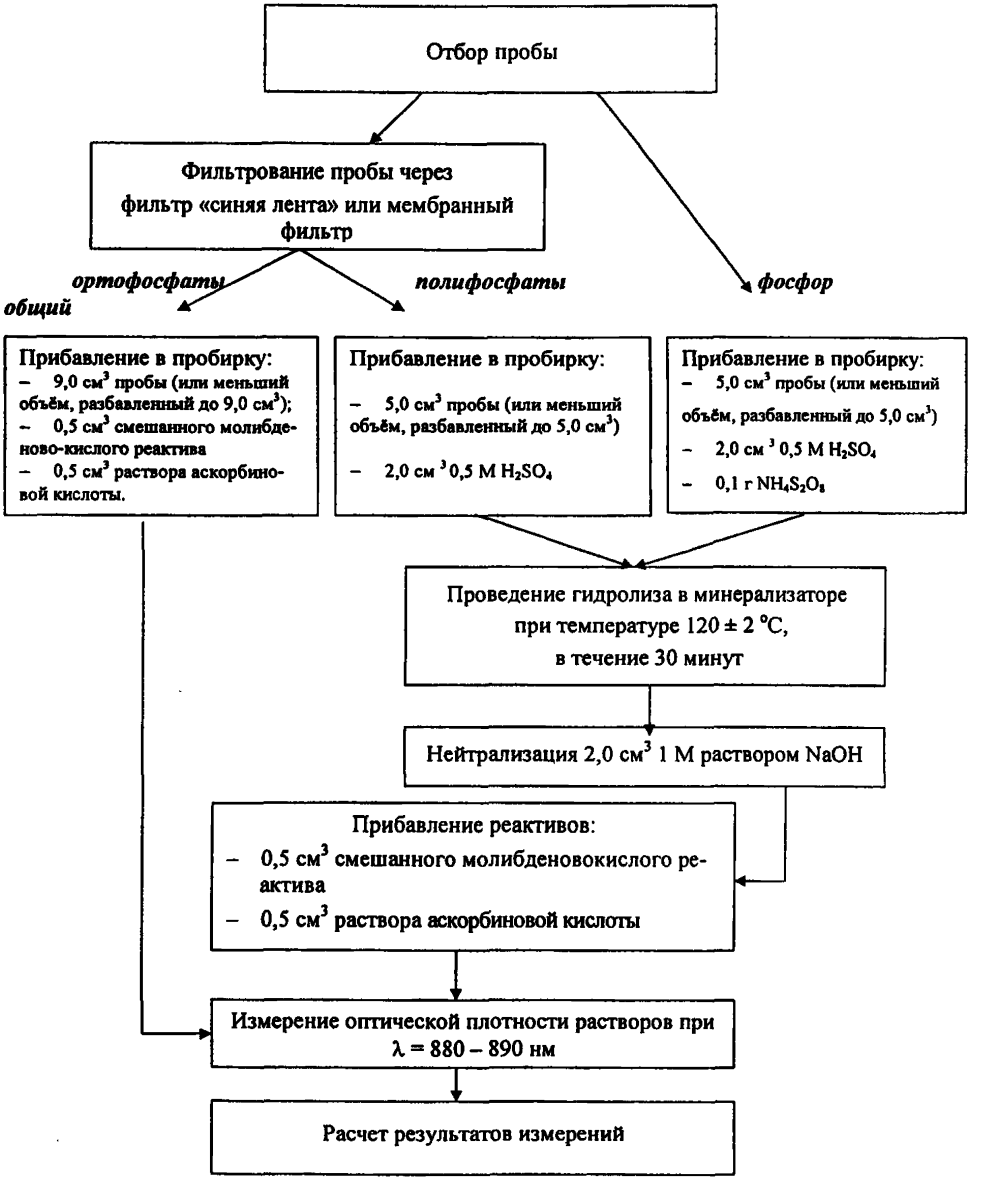
δ - показатель точности (см. таблицу 2).

По мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений характеристику погрешности уточняют.

При превышении норматива контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива К выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

БЛОК СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРТОФОСФАТОВ, ПОЛИФОСФАТОВ И ФОСФОРА ОБЩЕГО ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ



1142

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.03.442/2006

Методика выполнения измерений массовых концентраций ортофосфатов, полифосфатов и фосфора
наименование измеряемой величины; объекта
общего в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом,
и метода измерений
разработанная Аналитическим центром контроля качества воды ЗАО «РОСА» (г. Москва),
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

диапазон измерений, характеристики погрешности измерений (неопределенность измерений) и (или) характеристики составляющих погрешности (при необходимости – нормативы контроля)

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам.директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав.лабораторией Г.И. Терентьев

Дата выдачи: 05.12.2006 г.

Срок действия: -----

МП.

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.:(343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: gost.e-ecolog.ru

Приложение к свидетельству № 223.1.01.03.442/2006
об аттестации методики выполнения измерений массовых концентраций ортофосфатов, полифосфатов и фосфора общего в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Наименование определяемого показателя и диапазон измерений, мг/дм^3 PO_4	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R,%	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ± δ,%
Питьевые и природные воды			
Ортофосфаты			
От 0.05 до 100 вкл.	5	6	15
Полифосфаты			
От 0.05 до 10 вкл.	6	10	25
Фосфор общий			
От 0.05 до 0.5 вкл.	8	11	25
Св. 0.5 до 10 вкл.	4	6	15
Сточные воды			
Ортофосфаты			
От 0.1 до 1 вкл.	9	13	26
Св. 1 до 500 вкл.	6	9	18
Полифосфаты			
От 0.1 до 1 вкл.	12	17	35
Св. 1 до 10 вкл.	9	13	28
Св. 10 до 100 вкл.	5	8	18
Фосфор общий			
От 0.1 до 0.5 вкл.	16	22	48
Св. 0.5 до 50 вкл.	9	12	25
Св. 50 до 100 вкл.	3	4	10

2. Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Питьевые и природные воды	
Ортофосфаты	
От 0.05 до 100 вкл.	17
Полифосфаты	
От 0.05 до 10 вкл.	28
Фосфор общий	
От 0.05 до 0.5 вкл.	31
Св. 0.5 до 10 вкл.	17
Сточные	
Ортофосфаты	
От 0.1 до 1 вкл.	36
Св. 1 до 500 вкл.	25
Полифосфаты	
От 0.1 до 1 вкл.	48
Св. 1 до 10 вкл.	36
Св. 10 до 100 вкл.	22
Фосфор общий	
От 0.1 до 0.5 вкл.	62
Св. 0.5 до 50 вкл.	34
Св. 50 до 100 вкл.	11

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).
Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.
Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Старший научный сотрудник лаборатории 223
ФГУП «УНИИМ» О.В. Кочергина

gost.e-ecolog.ru