**Аналитический центр контроля качества воды**
**ЗАО "РОСА"**
**Отдел физико-химических методов анализа**
*Сектор общего химического анализа*

**УТВЕРЖДАЮ**
**Генеральный директор ЗАО "РОСА"**
**_____ А.В.ЧАМАЕВ**
**"12" октября 2011 г.**

# МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ФОСФОРА (ВАЛОВОГО И ПОДВИЖНОГО) В ОРГАНИЧЕСКИХ УДОБРЕНИЯХ, ГРУНТАХ И ОСАДКАХ СТОЧНЫХ ВОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**НДП 10.5.115-11**

**ФР.1.31.2012.11870**

**Соответствует ПНД Ф 16.2:2.3.73-2012**

**Москва**
**2011 г.**

gost.e-ecolog.ru

## 1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику измерений массовой доли общего фосфора в органических удобрениях, грунтах и осадках сточных вод фотометрическим методом в диапазонах измеряемых концентраций:

- фосфор валовой в абсолютно сухом образце от 0,075 % до 15 % $P_2O_5$;
- фосфор подвижный в вытяжках:

после обработки ацетатно-аммонийным буферным раствором и раствором кислоты — от 0,003 % до 15 % $P_2O_5$;

после обработки раствором ацетата аммония — от 0,015 % до 15 % $P_2O_5$.

Настоящий нормативный документ разработан на основе действующих нормативных и методических документов (см. приложение 1), дополняя их процедурами подготовки проб к анализу с использованием современного лабораторного оборудования.

## 2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

**Т а б л и ц а 1 - Диапазон измерения, значение показателей повторяемости, воспроизводимости и точности**

| Диапазон измеряемых концентраций, % $P_2O_5$ | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$, % | Показатель воспроизводимости, (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R$, % | Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики при P=0,95), $\pm\delta$, % |
|---|---|---|---|
| От 0,003 до 0,05 включ.. | 11 | 20 | 40 |
| Св. 0,05 до 0,5 включ. | 9 | 16 | 32 |
| Св. 0,5 до 15 включ | 7 | 12,5 | 25 |

## 3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

### 3.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование, лабораторная посуда

3.1.1 Весы лабораторные с максимальной нагрузкой 210 г, 2 класса точности по ГОСТ Р 53228;

3.1.2 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336;

3.1.3 Встряхиватель с возвратно-поступательным движением, обеспечивающий (105 ± 2) встряхиваний в минуту;

3.1.4 Государственный стандартный образец (ГСО) состава водного раствора фосфат-ионов;

3.1.5 Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или деминерализованной степени чистоты 2 по ГОСТ Р 52501;

3.1.6 Колбы мерные вместимостью50, 100, 250 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770, 2 класс точности;

3.1.7 Колбы конические вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 25336;

3.1.8 Лабораторная мельница любого типа для измельчения твердых объектов или фарфоровая ступка;

3.1.9 Ложка фарфоровая;

3.1.10 Пакеты полиэтиленовые для отбора и хранения образцов;

3.1.11 Палочки стеклянные длиной 15-20 см;

3.1.12 Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5 $см^3$ по ГОСТ 29227, 2 класс точности;

3.1.13 Пипетки с одной меткой вместимостью 1, 2, 5 $см^3$ по ГОСТ 29169, 2 класс точности;

3.1.14 pH-метр любой модели, снабженный электродами для измерения pH;

3.1.15 Минерализатор с термоблоком, обеспечивающим нагрев проб воды до температуры 350 °С в термостойких тубах вместимостью 300 $см^3$ (размером 42 х 300 мм), и, снабженный

системой откачки паров кислоты. (Схема устройства и порядок работы прибора приведены на примере прибора фирмы Gerhardt в Приложении 3).

3.1.16 Стаканы вместимостью 100, 150, 250 и 500 $см^3$ по ГОСТ 25336;

3.1.17 Сито лабораторное с диаметром отверстий 1 мм;

3.1.18 Таймер;

3.1.19 Фильтровальная бумага;

3.1.20 Флаконы из темного стекла вместимостью 1000 $см^3$ (для хранения растворов реактивов);

3.1.21 Флаконы пластиковые с широким горлом, завинчивающейся крышкой с прокладкой вместимостью 1000 $см^3$;

3.1.22 Флаконы пластиковые с широким горлом, завинчивающейся крышкой с прокладкой вместимостью 50 $см^3$;

3.1.23 Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр, позволяющий проводить измерения при длине волны 710 нм и снабженный кюветами с толщиной поглощающего слоя 10 мм;

3.1.24 Холодильник бытовой любого типа, обеспечивающий хранение проб при температуре 2 °С – 10 °С;

3.1.25 Цилиндры мерные вместимостью 50, 100 $см^3$ по ГОСТ 1770, 2 класс точности;

3.1.26 Шкаф сушильный общелабораторного назначения, обеспечивающий температуру (105 ± 2) °С;

3.1.27 Шпатель или совок.

Для измерения объёмов реактивов допускается использовать дозаторы разных типов по ГОСТ 28311.

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

### 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 уксуснокислый (ацетат аммония), ч. по ГОСТ 3117;

3.2.3 Аммиак водный, ос.ч. 23-5, 25 %-ный раствор по ГОСТ 24147;

3.2.4 Кислота уксусная ледяная, х..ч. по ГОСТ 61;

3.2.5 Кислота аскорбиновая, ч.д.а. ГФ Х ФС 42-2668;

3.2.6 Кислота азотная ($\rho$ =1,42 $г/см^3$), ос.ч. по ГОСТ 11125;

3.2.7 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деминерализованная по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты);

3.2.8 Водорода перекись, медицинская или техническая по ГОСТ 177;

3.2.9 Калий сурьмяновиннокислый, ч. ТУ 609-08-1958;

3.2.10 Кислота серная, о.с.ч. по ГОСТ 14262;

3.2.11 Натрия гидроокись, 10 %-ный раствор для улавливания паров кислоты при минерализации;

3.2.12 Салфетки из хлопчатобумажной ткани или бумажные салфетки;

3.2.13 Фильтры бумажные «синяя лента»;

3.2.14 Фильтры бумажные «белая лента»;

Допускается использовать реактивы более высокой квалификации или импортные аналоги.

## 4. ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод основан на фотометрическом определении фосфат-ионов в виде синего фосфорномолибденового комплекса при длине волны 710 нм после кислотной минерализации пробы (валовой фосфор) или обработки пробы растворами заданного состава (подвижный фосфор).

Блок-схема анализа приведена в Приложении 2.

## 5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования по технике безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.
5.2 При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила по электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019.
5.3 Обучение сотрудников безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.
5.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

## 6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений допускают химика-аналитика, владеющего техникой фотометрического анализа и изучившего правила эксплуатации используемого оборудования.

## 7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

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

## 8. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

8.1 Отбор проб осуществляют по ГОСТ 26712 в пластиковый пакет или пластиковую банку. Масса твердой отбираемой пробы должна быть не менее 100 г, объем жидкой пробы должен быть не менее 1000 $см^3$. Пробу с исходной влажностью хранят в холодильнике не более одного месяца при температуре не выше 10 °С.
8.2 Твердую пробу высушивают при температуре и влажности лабораторного помещения. Высушенную пробу измельчают на лабораторной мельнице или в фарфоровой ступке и просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм до тех пор, пока вся проба не пройдет через сито. Пробу тщательно перемешивают и распределяют на фильтровальной бумаге, на ровной поверхности слоем толщиной не более 1 см. Затем из пяти точек пробы совком или шпателем отбирают приблизительно по 20 г. Отобранные пробы объединяют. Подготовленную для анализа пробу можно хранить при комнатной температуре в пластиковом пакете или пластиковом флаконе в течение двух месяцев.
8.3 Пробу жидкого органического удобрения или осадка сточных вод с влажностью более 90 %, объемом не менее 1000 $см^3$, перемешивают с помощью шпателя или фарфоровой ложки отбирают из трех слоев порциями приблизительно по 50 $см^3$ – 100 $см^3$ в фарфоровую чашку и высушивают при комнатной температуре.
8.4 При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:
- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, дата, время отбора;
- шифр пробы;
- должность, фамилия сотрудника отбирающего пробу.

## 9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

### *9.1. Подготовка прибора*

Минерализатор и систему откачки кислых паров, готовят в соответствии с инструкцией по эксплуатации (см. Приложение 3).

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

### *9.2. Приготовление растворов*

*9.2.1. Приготовление реактива А*

*9.2.1.1.* В стакане вместимостью 250 см$^3$ растворяют приблизительно в 200 см$^3$ дистиллированной воды (6,0 ± 0,1) г молибденовокислого аммония. При плохом растворении допускается слабое нагревание. При необходимости раствор фильтруют через фильтр «синяя лента».

*9.2.1.2.* В стакане вместимостью 150 см$^3$ растворяют приблизительно в 100 см$^3$ дистиллированной воды (0,15 ± 0,01) г сурьмяновиннокислого калия. При плохом растворении допускается слабое нагревание. При необходимости раствор фильтруют через фильтр «синяя лента».

*9.2.1.3.* В мерную колбу вместимостью 1000 см$^3$ наливают 300 – 350 см$^3$ дистиллированной воды и осторожно приливают 70 см$^3$ концентрированной серной кислоты. После охлаждения содержимого колбы в нее приливают растворы, приготовленные по п.п. 9.2.1.1 и 9.2.1.2. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор А хранят в темном флаконе при комнатной температуре не более 3 месяцев.

*9.2.2. Приготовление реактива Б*

(1,00 ± 0,01) г аскорбиновой кислоты, растворенной в небольшом количестве дистиллированной воды 50 – 100 см$^3$, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см$^3$, добавляют 170 см$^3$ реактива А и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Раствор готовят и используют в день проведения анализа.

*9.2.3. Приготовление экстрагирующих растворов*

*9.2.3.1. Приготовление раствора азотной кислоты 1 моль/дм$^3$*

В мерную колбу вместимостью 1000 см$^3$ наливают 700 - 800 см$^3$ дистиллированной воды и приливают к ней 62 см$^3$ концентрированной азотной кислоты и перемешивают. После охлаждения объём раствора доводят до метки водой. Срок хранения раствора 1 год при комнатной температуре.

*9.2.3.2. Приготовление ацетатно-аммонийного буферного раствора, pH 4,8*

В мерную колбу вместимостью 1000 см$^3$ наливают 500-600 см$^3$ дистиллированной воды и приливают к ней 108 см$^3$ ледяной уксусной кислоты и 75 см$^3$ 25 % раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки водой и тщательно перемешивают. С помощью pH-метра проверяют значение pH полученного буферного раствора. Если значение pH отклоняется от 4,8 единиц pH более, чем на 0,1 единиц pH, то добавлением уксусной кислоты или раствора аммиака устанавливают требуемое значение pH.

Раствор устойчив в течение 3-х месяцев при комнатной температуре.

*9.2.3.3. Приготовление раствора ацетата аммония 1 моль/дм$^3$*

77,1 г ацетата аммония растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см$^3$. Доводят pH до значения 6,5 – 6,6 добавлением ледяной уксусной кислоты. Раствор устойчив в течение 3-х месяцев при комнатной температуре.

### *9.3. Установление градуировочной характеристики*

Для установления градуировочной характеристики в мерные колбы вместимостью 50 см$^3$ с помощью градуированных пипеток вносят 0,2 – 0,4 – 0,6 – 1,0 – 1,6 – 2,0 – 2,5 см$^3$ раствора ГСО с концентрацией фосфат-ионов равной 1000 мг/дм$^3$, объём растворов доводят дистиллированной водой до метки. Концентрация фосфат-ионов в полученных растворах составляет соответственно 4 – 8 – 12 – 20 – 32 – 40 – 50 мг/дм$^3$.

Далее в стаканы вместимостью 100 см$^3$ помещают по 2,0 см$^3$ каждого градуировочного раствора и прибавляют 50 см$^3$ реактива Б (п. 8.2.2). Содержимое перемешивают палочкой и оставляют растворы на 30 мин при комнатной температуре для полного развития окраски. Оптическую плотность растворов измеряют относительно холостой пробы на спектрофотометре при длине волны 710 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм. В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду с добавлением всех реактивов.

По полученным результатам строят градуировочный график в координатах: оптическая плотность — концентрация фосфат-ионов (мг/дм$^3$).

Градуировочную характеристику устанавливают заново при смене партии любого из реактивов, после ремонта спектрофотометра (фотоколориметра), но не реже 1 раза в квартал.

### *9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики*

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по одному градуировочному раствору перед выполнением 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 стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо провести повторное измерение для этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность. Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием не менее двух других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При превышении норматива стабильности градуировочной характеристики хотя бы для одного из растворов, строят новый градуировочный график.

## 10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

### *10.1. Минерализация проб*

Пробу высушивают до постоянной массы при температуре (105 ± 2) °С в сушильном шкафу.

Навеску (1,000 ± 0,001) г абсолютно сухой пробы помещают в тубу для минерализации, установленную в штатив минерализатора, прибавляют 20 см$^3$ серной кислоты ($\rho$ = 1,84 г/см$^3$) и 4 см$^3$ перекиси водорода и оставляют на 12 часов. Затем добавляют еще 4 см$^3$ перекиси водорода.

Одновременно с каждой серией проб устанавливают в штатив пустую тубу для холостой пробы, в которую добавляют все реактивы, участвующие в минерализации.

Штатив с тубами помещают в блок минерализации, присоединяют к системе откачки паров кислоты и задают температуру (350 ± 20) °С. Нагревание продолжают до тех пор, пока раствор не станет светло-серым (3 часа – 3,5 часа). Далее смесь нагревают ещё в течение получаса. Затем отключают нагрев минерализатора, поднимают штатив с тубами на верхнюю консоль и оставляют до полного остывания.

Охлажденный минерализат количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см$^3$. Объём раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученный раствор фильтруют через фильтр «синяя лента».

***Примечание:*** Полученный минерализат можно использовать для определения валового калия.

### *10.2. Приготовление вытяжек*

#### *10.2.1 Приготовление вытяжки раствором азотной кислоты 1 моль/дм$^3$*

Навеску воздушно-сухой пробы (5,00 ± 0,01) г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см$^3$ и добавляют 50 см$^3$ раствора азотной кислоты 1 моль/дм$^3$. Горлышко колбы закрывают парафиновой лентой и взбалтывают суспензию на встряхивателе в течение 1 часа в режиме (105 ± 2) встряхиваний в минуту. Вытяжку фильтруют через фильтр «белая лента» в пластиковый флакон вместимостью 50 см$^3$. Перед фильтрованием пробу с экстрагентом интенсивно перемешивают и переносят на фильтр по возможности полностью. Допускается хранение вытяжки в течение 7 дней при температуре 2 °С – 10 °С.

#### *10.2.2 Приготовление вытяжки ацетатно-аммонийным буферным раствором pH 4,8*

Навеску воздушно-сухой пробы (5,00 ± 0,01) г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см$^3$ и добавляют 25 см$^3$ ацетатно-аммонийного буферного раствора pH 4,8. Горлышко колбы закрывают парафиновой лентой и взбалтывают суспензию на встряхивателе в течение 1 часа со скоростью перемешивания (105 ± 2) встряхиваний в

минуту. Раствор аккуратно декантируют на двойной складчатый фильтр «белая лента» и собирают в пластиковый флакон вместимостью 50 см$^3$. К оставшемуся осадку добавляют ещё 25 см$^3$ ацетатно-аммонийного буферного раствора и взбалтывают суспензию на встряхивателе повторно в течение 1 часа. Перед фильтрованием пробу с экстрагентом интенсивно перемешивают и переносят на фильтр по возможности полностью. Допускается хранение вытяжки в течение 7 дней при температуре 2 °С – 10 °С.

*10.2.3 Приготовление вытяжки раствором ацетата аммония 1 моль/дм$^3$*

Навеску воздушно-сухой пробы (5,00 ± 0,01) г, помещают в коническую колбу вместимостью 100 см$^3$. Добавляют такое количество раствора ацетата аммония 1 моль/дм$^3$, чтобы раствор покрыл навеску слоем приблизительно в 1 см. Колбу осторожно встряхивают вручную приблизительно 1 минуту, дают осадку осесть на дно, и декантируют осветленный раствор через бумажный фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 250 см$^3$. К оставшемуся осадку добавляют следующую такую же порцию раствора ацетата аммония (1 моль/дм$^3$), перемешивают вручную и снова декантируют в мерную колбу. Операцию повторяют до тех пор, пока не будет собрано 250 см$^3$ фильтрата. Допускается хранение вытяжки в течение 7 дней при температуре 2 °С - 10 °С.

***Примечание:*** Полученные вытяжки можно использовать для определения подвижных форм металлов.

*10.3. Определение фосфора валового из минерализата и фосфора общего из вытяжек*

Для определения валового фосфора используют минерализат, подготовленный по п. 10.1., для определения подвижного фосфора используют одну из вытяжек, подготовленных по п.п. 10.2.1., 10.2.2. и 10.2.3.

2 см$^3$ минерализата или вытяжки помещают в стакан вместимостью 100 см$^3$ и добавляют 50 см$^3$ реактива Б.

Измерение оптической плотности анализируемой пробы проводят через 30 мин в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны 710 нм относительно холостой пробы.

Если оптическая плотность анализируемой пробы превышает значение оптической плотности наибольшего градуировочного раствора, то определение повторяют, предварительно разбавив минерализат или вытяжку дистиллированной водой.

## 11. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую долю валового фосфора в сухой пробе (X, % $P_2O_5$) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C_{PO_4^{3-}} \cdot V_k \cdot 100 \cdot K_p}{1000 \cdot m_{нав} \cdot 1000 \cdot 1{,}34}$$

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

$K_p$ – коэффициент предварительного разбавления минерализата (при необходимости);

*1,34* – коэффициент для пересчета содержания фосфат-ионов на $P_2O_5$;

$V_k$ – объём колбы (250 см$^3$ для минерализата)

$m_{нав}$ – масса навески пробы, г.

Массовую долю подвижного фосфора в сухой пробе (X, % P2O5) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C_{PO_4^{3-}} \cdot V_k \cdot 100 \cdot K_p}{1000 \cdot m_{нав} \cdot 1000 \cdot 1{,}34} \cdot K_w$$

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

$K_p$ – коэффициент предварительного разбавления вытяжки (при необходимости);

*1,34* – коэффициент для пересчета содержания фосфат-ионов на $P_2O_5$;

$K_p$ – коэффициент предварительного разбавления вытяжки (при необходимости);

*1,34* – коэффициент для пересчета содержания фосфат-ионов на $P_2O_5$;

$V_k$ – объём экстрагирующего раствора (для вытяжек – 50 см$^3$ или 250 см$^3$);

$m_{нав}$ – масса навески пробы, г

$K_w$ – коэффициент для пересчета результата измерения на абсолютно сухой образец, который рассчитывают по формуле:

$$Kw = \frac{100}{100 - \omega},$$

где $\omega$ – влажность образца, %

## 12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений в протоколе анализа представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \% \text{ при } P = 0,95,$$

где $\Delta = \delta \cdot 0,01 \cdot X$,

$\delta$ - значение характеристики погрешности (см. таблицу 1).

Результаты измерений округляют с точностью при содержании:

| | | |
|---|---|---|
| от 0,003 до 0,01% | — | 0,0001 % |
| свыше 0,01 до 0,1 % | — | 0,001 % |
| свыше 0,1 до 1,0 % | — | 0,01 % |
| свыше 1,0 % до 10 % | — | 0,1 % |

## 13. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1. При необходимости проводят проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости. Результаты измерений $X_1$ и $X_2$ , полученные в условиях повторяемости признают приемлемыми, если выполняется условие:

$$200\frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)} \le r$$

где $r$ - допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности P = 0,95. Значения $r$ приведены в Таблице 2.

13.2. При необходимости проводят проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости. Результаты измерений $X_1$ и $X_2$ , полученные в условиях воспроизводимости признают приемлемыми, если выполняется условие:

$$200\frac{|X_{л1} - X_{л2}|}{(X_{л1} + X_{л2})} \le R$$

где R - допускаемые расхождения между результатами двух лабораторий при доверительной вероятности P = 0,95. Значения $R$ приведены в Таблице 2.

**Т а б л и ц а 2 - Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений**

| Массовая доля фосфора, % $P_2O_5$ | Предел повторяемости (при n=2 и P=0,95), $r$, % | Предел воспроизводимости (при m=2 и P=0,95), R, % |
|---|---|---|
| От 0,003 до 0,05 включ. | 31 | 56 |
| Св. 0,05 до 0,5 включ. | 25 | 45 |
| Св. 0,5 до 15 включ | 20 | 35 |

## 14. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает контроль стабильности результатов измерений с использованием

контрольных карт путем контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, промежуточной прецизионности и погрешности.

Периодичность контроля устанавливают в зависимости от объема аналитических работ и регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Образцом для контроля (ОК) является специально подготовленная проба осадка сточных вод с характерным для данного объекта содержанием фосфора.

ОК готовят в количестве, необходимом для проведения контроля в течение планируемого периода. ОК высушивают до воздушно-сухого состояния, измельчают с помощью лабораторной мельницы или ступки, просеивают через сито с размером отверстий 1 мм и распределяют на ровной поверхности слоем толщиной не более 1 см. ОК перемешивают путем квартования. Отбирают 5 проб из пяти разных точек и анализируют их в соответствии с методикой в условиях повторяемости для проверки однородности. Готовый ОК помещают в пластиковый флакон.

Для установления аттестованных значений валового и подвижного фосфора (вытяжка азотнокислая) выполняют анализ ОК по методике, получая не менее 25 результатов в условиях внутрилабораторной прецизионности (анализы выполняют разные исполнители, в разное время, используя не менее двух фотоэлектроколориметров и разные партии реактивов). За аттестованное значение принимают среднеарифметическое значение полученных результатов.

Образец для контроля хранят не более 3 лет в герметично укупоренном флаконе при комнатной температуре.

Построение контрольных карт и оценку результатов контроля проводят в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р 5725 часть 6 раздел 6.

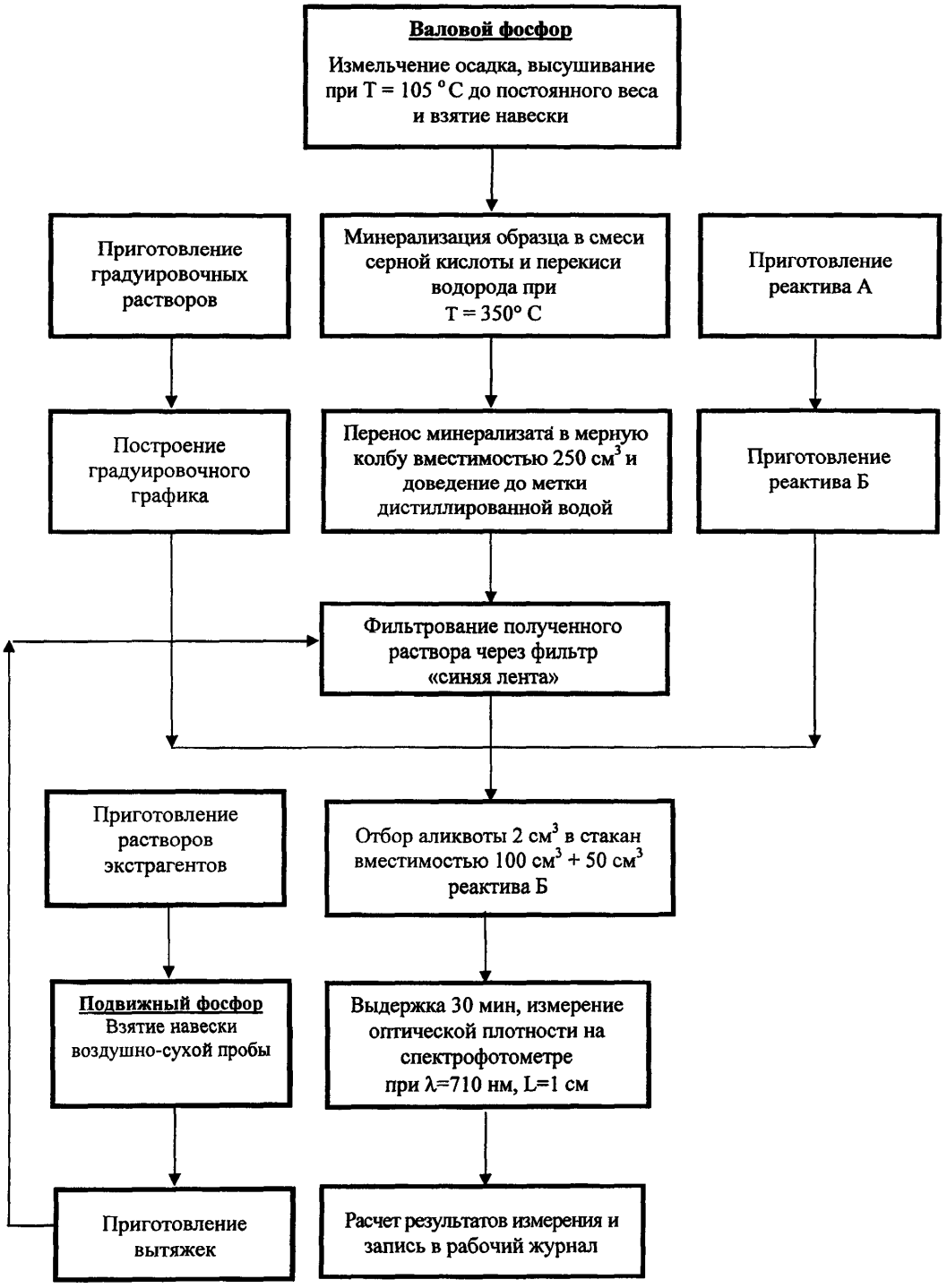
**ПРИЛОЖЕНИЕ 1**

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 26261-84 «Почвы. Методы определения валового фосфора и валового калия».
2. «Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства» Москва-1992 (ЦИНАО).
3. Аринушкина Е.В. «Руководство по химическому анализу почв» 2-е изд. - М.: изд-во Московского Университета, 1970. - 488 с.

**ПРИЛОЖЕНИЕ 2**

## БЛОК-СХЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА ВАЛОВОГО В МИНЕРАЛИЗАТЕ И ФОСФОРА ПОДВИЖНОГО В ВЫТЯЖКАХ



**ПРИЛОЖЕНИЕ 3**

# УСТРОЙСТВО, ПОРЯДОК РАБОТЫ И ПРОФИЛАКТИКА МИНЕРАЛИЗАТОРА С ТЕРМОБЛОКОМ И СИСТЕМОЙ ОТКАЧКИ

(на примере оборудования фирмы Gerhardt, Германия)

***Устройство минерализатора и системы откачки***

Внешний вид системы для проведения минерализации, состоящей из минерализатора, термоблока и системы откачки представлен на рисунке (А и Б).

Блок минерализации (рис.А.) (1) представляет собой алюминиевый блок с ячейками диаметром 43,5 мм и глубиной 50 мм для установки в них туб с анализируемыми пробами. Блок нагревается встроенными термоэлементами. Двухрядная консоль (2) предназначена для установки системы откачки (6) на верхний (не рабочее состояние) или нижний (рабочее состояние) ряд. На нижнюю консоль устанавливают так же штатив с тубами (3) по окончании процесса минерализации. После проведения минерализации для защиты прибора от оставшихся на воронках капель кислоты, под них подставляют поддон из нержавеющей стали (5). Требуемую температуру минерализации устанавливают с помощью термоблока (4).

Система откачки (рис. Б) позволяет улавливать агрессивные газы и пары серной кислоты, образующиеся в процессе минерализации. Газы и пары через трубку (9) конденсируются и собираются во флаконе, снабженном короткой трубкой (5), а оставшиеся пары, отделяясь от жидкой фазы по полимерной трубке (6), через длинную сливную трубку (4) попадают во флакон (1), заполненный 700 $см^3$ 10 % раствора едкого натрия. Образующиеся при нейтрализации пары воды выходят по трубке (7), через колено (10) и трубку (11) в систему откачки (8). Флаконы для сбора конденсата имеют навинчивающиеся крышки с силиконовым уплотнителем (3). Откачка кислых паров производится вакуумом за счет работы ротационного насоса, который питается сетевой водопроводной водой (подводка воды на задней стороне блока системы откачки паров). Излишки воды от насоса и отработанная вода из системы сбрасывается в канализацию по трубке (13).

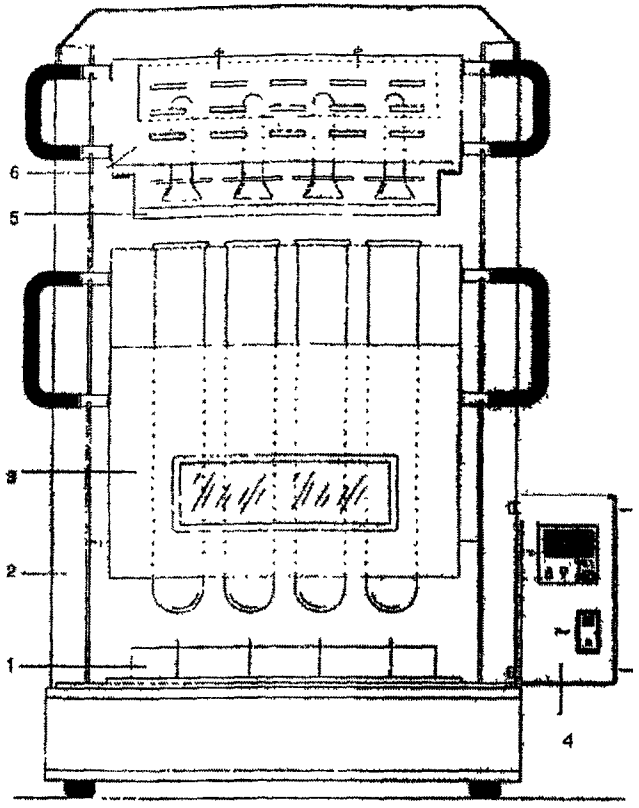
***Порядок работы минерализатора и системы откачки***

1. Тубы с пробами помещают в штатив, который устанавливают в ячейки минерализатора.
2. Опускают штатив системы откачки на нижний ряд консоли таким образом, чтобы воронки были опущены в тубы, а фторопластовые пластины-крышки закрывали тубу.
3. Проверяют pH раствора во флаконе (1) системы откачки по универсальной индикаторной бумаге. Значение pH не должно быть меньше 10 ед. pH. В противном случае раствор во флаконе следует заменить свежеприготовленным.
4. Включают воду и выключатель системы откачки.
5. Включают термоблок. Удерживая кнопку задания температуры «set», и одновременно кнопками ▲ и ▼ задают требуемую температуру. На дисплее в обычном режиме отражается текущая температура блока минерализации. При длительном удерживании кнопки задания температуры отразится заданная температура. Далее температуру изменяют в соответствии с методикой.
6. После окончания минерализации выключают термоблок. Систему откачки отключают после окончания видимого поглощения паров кислоты, но не раньше, чем через десять минут. Выключают водопроводную воду, питающую систему откачки.
7. Для охлаждения штатив с тубами поднимают на нижний ряд консоли.

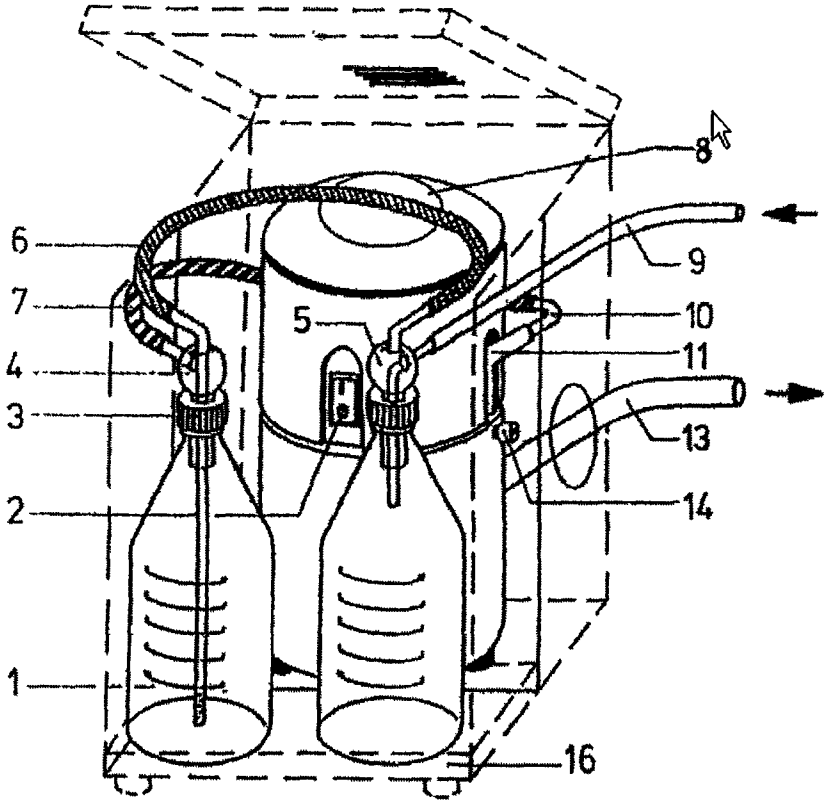
***Профилактика минерализатора***

После проведения каждого цикла минерализации стеклянную систему откачки минерализатора переворачивают воронками вверх и заливают моющим раствором (например, хромовой смесью) на 3 – 4 часа. Далее моющий раствор сливают, сначала систему многократно промывают дистиллированной водой, а затем заливают чистой дистиллированной водой на несколько часов. Перед непосредственным проведением минерализации систему желательно предварительно ещё раз однократно промыть дистиллированной водой.

**ПРИЛОЖЕНИЕ 3 (Продолжение)**




А




Б

**А** — 1– блок минерализации; 2 – двухрядная консоль; 3 – штатив для туб; 4 – термоблок (терморегулятор); 5 – поддон для сбора остатков кислоты; 6 – система откачки: состоит из нержавеющего штатива с укрепленной в нем стеклянной трубкой с воронками, снабженными фторопластовыми пластинками-крышками.

**Б** — 1– стеклянный флакон для поглощения и улавливания паров кислоты; 2 выключатель; 3 – навинчивающаяся крышка с силиконовой прокладкой; 4 – длинная сливная трубка для промывного флакона (с поглотителем 10 % NaOH); 5 – короткая сливная трубка к флакону для сбора конденсата; 6, 7 – соединительные трубки; 8 – система откачки; 9 – трубка, соединяющая с системой откачки минерализатора; 10 – стеклянное колено; 11 – трубка для входа паров; 13 – трубка для отработанной воды; 14 – винт для регулировки всасывания; 16 – поддон.

000352

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО**
**ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ**
**(Росстандарт)**
**Федеральное государственное унитарное предприятие**
**«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»**
**(ФГУП «УНИИМ»)**
**Государственный научный метрологический институт**

# СВИДЕТЕЛЬСТВО

## об аттестации методики (метода) измерений

**№ 222.0283/01.00258/2011**

**Методика измерений массовой доли фосфора (валового и подвижного) в**
наименование методики (метода), включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
**органических удобрениях, грунтах и осадках сточных вод фотометрическим методом,**
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений

**предназначенная** для применения в организациях, осуществляющих контроль состава
область использования
органических удобрений, грунтов и осадков сточных вод,

**разработанная** ЗАО "РОСА", 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35,
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику (метод)

**и содержащаяся** в НДП 10.5.115-11 "Методика измерений массовой доли фосфора
обозначение и наименование документа, содержащего методику (метод), год утверждения, число страниц
(валового и подвижного) в органических удобрениях, грунтах и осадках сточных вод
фотометрическим методом", 2011г., на 14 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с ФЗ № 102 "Об обеспечении единства измерений" и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по
теоретических и (или) экспериментальных исследований
разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод)
нормативно-правовой документ в области обеспечения единства измерений (при наличии) и ГОСТ Р 8.563
измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л.

**Зам. директора по научной работе** С.В.Медведевских

**Зав. лабораторией** О.В. Кочергина

**Дата выдачи** 25.07.2011

**Рекомендуемый срок пересмотра методики (метода) измерений:** 25.07.2016

М.П.

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

ЕТРОН

# ПРИЛОЖЕНИЕ

**к свидетельству № 222.0283/01.00258/2011 об аттестации**

регистрационный номер

**методики измерений массовой доли фосфора (валового и подвижного) в органических удобрениях, грунтах и осадках сточных вод фотометрическим методом**

на 1 листе

Показатели точности измерений приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, показатели точности измерений

| Диапазон измерений, (массовая доля в пересчете на $P_2O_5$), % | Показатели прецизионности (относительные значения), % | | | | Показатель точности (границы относительной погрешности при P= 0, 95), ± $\delta$[1], % |
|---|---|---|---|---|---|
| | Стандартное отклонение повторяемости, $\sigma_r$ | Стандартное отклонение воспроизводимости[2], $\sigma_R$ | Предел повторяемости (при n[3] =2 и P =0,95), r | Предел воспроизводимости[2] (при m[4]=2 и P =0,95), R | |
| От 0,003 до 0,05 включ. | 11 | 20 | 31 | 56 | 40 |
| Св. 0,05 до 0,5 включ. | 9 | 16 | 25 | 45 | 32 |
| Св. 0,5 до 15 включ. | 7 | 12,5 | 20 | 35 | 25 |

Зав. лабораторией Кочергина О.В. Кочергина

Дата выдачи: 25.07.2011 г.

---

[1] Соответствует расширенной относительной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2.

[2] Результаты измерений на идентичных пробах органических удобрений, грунтов и осадках сточных вод, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением изводимости (*R*) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это проверено по экспериментальным данным, полученным в 5 лабораториях, при разработке данной методики.

[3] n – количество параллельных определений.

[4] m – количество результатов измерений для двух лабораторий.

gost.e-ecolog.ru