МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.10.738–
2010

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФОСФАТОВ В МОРСКИХ ВОДАХ

Методика измерений фотометрическим методом

Москва

2010

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10.738–2010

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФОСФАТОВ В МОРСКИХ ВОДАХ

Методика измерений фотометрическим методом

Москва

2010

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 № 18.5–2010 выдано 07.06.2010 ГУ «НПО «Тайфун»

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.738–2010 от 15.11.2010 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.10.243-92 «Руководство по химическому анализу морских вод» в части раздела «Фосфаты» (С. 75–81)

© ФГУ «ГОИН», 2010

Содержание

1 Область применения 1

2 Нормативные ссылки 1

3 Требования к показателям точности измерений 2

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам 3

5 Метод измерений 5

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 5

7 Требования к квалификации операторов 6

8 Требования к условиям измерений 6

9 Требования к отбору и хранению проб 6

10 Подготовка к выполнению измерений 7

11 Установление градуировочной зависимости 10

12 Контроль стабильности градуировочной характеристики 11

13 Устранение мешающих влияний 12

14 Порядок выполнения измерении 12

15 Обработка результатов измерений 13

16 Контроль качества результатов измерении при реализации методики в лаборатории 15

Приложение А (рекомендуемое) Проведение фильтрования проб морской воды 19

Приложение Б (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов фосфата калия однозамещенного АР1-PO_4, АР2-PO_4, АР3-PO_4 для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации фосфатов в морских водах 21

Библиография 27

Введение

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

В водах соединения фосфора, как минеральные, так и органические могут присутствовать в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. Переход соединений фосфора из одной формы в другую осуществляется довольно легко, что создает сложности при определении тех или иных его форм. Обычно идентификация их осуществляется по процедуре, с помощью которой проводят определение.

Основной формой неорганического фосфора при значениях pH больше 6,5 является ион HPO_4^{2-} (около 90%) [1].

Содержание соединений фосфора подвержено значительным сезонным колебаниям, поскольку оно зависит от соотношения интенсивности процессов фотосинтеза и биохимического окисления органических веществ. Минимальные концентрации фосфатов в морских водах наблюдаются обычно весной и осенью, максимальные – летом и зимой. Концентрация фосфатов в незагрязненных морских водах может составлять тысячные, редко сотые доли миллиграмма в литре. Повышение их содержания свидетельствует о загрязнении водного объекта.

Сумму неорганических соединений фосфора обозначают термином «фосфор минеральный» или «фосфаты» В основу настоящей методики положен модифицированный метод Морфи и Райли [2] – [4] с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя. Из

форм неорганического фосфора, существующих в морской воде, данным методом можно определить лишь фосфор, входящий в состав солей ортофосфорной кислоты.

При изучении баланса соединений фосфора в море, как правило, анализируют фильтрованную пробу и говорят о растворенных формах, в противном случае – о валовом содержании фосфатов.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФОСФАТОВ В МОРСКИХ ВОДАХ

Методика измерении фотометрическим методом

Дата введения – 2011–07–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массового содержания фосфатов в диапазоне от 5,0 до 100 мкг/дм3 в пробах морских вод и вод морских устьев рек.

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, разделе А.2 (приложение А), разделах Б.3, Б.4 (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, характеристики погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений массовой концентрации фосфатов 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) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 5,00 до 100,00 включ.	0,22+0,03X	0,16+0,04X	0,32+0,08X

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

4.1 Для выполнения анализа применяются 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 водных растворов фосфат-ионов ГСО 7018–93 (далее ГСО);
- дозатор лабораторный по ГОСТ 28311–89, переменного объема, с наконечниками 1–5 $см^3$;
- колбы мерные по ГОСТ 1770–74, 2-го класса точности, вместимостью 50 $см^3$ – 10 шт.;
- колбы конические по ГОСТ 25336–82, исполнения 2, вместимостью 1000 $см^3$ – 1 шт., 100 $см^3$ – 15 шт., 250 $см^3$– 1 шт.;
- пипетки градуированные по ГОСТ 29227–91, 2-го класса точности, вместимостью 1 $см^3$ – 1 шт., 5 $см^3$ – 2 шт.;
- пробирка по ГОСТ 25336–82, вместимостью 10 $см^3$;
- цилиндры мерные по ГОСТ 1770–74, вместимостью 250 $см^3$ и 50 $см^3$;
- стаканы по ГОСТ 25336–82, вместимостью 600 $см^3$ – 1 шт., 400 $см^3$ – 4 шт.;

- стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336–82 типа СВ–19/9;
- воронка лабораторная по ГОСТ 25336–82, диаметром 7–10 см;
- сосуды полиэтиленовые и стеклянные для хранения растворов и проб воды, вместимостью 0,1–1,0 дм^3;
- палочки стеклянные;
- микрокомпрессор;
- аквадистиллятор ДЭ–4–2 по ТУ–16–10721–79;
- холодильник бытовой.

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 и материалы:

- аммоний молибденовокислый (молибдат аммония) по ГОСТ 3765–78, ч. д. а.;
- кислота серная по ГОСТ 4204–77, х.ч.;
- кислота соляная по по ГОСТ 3118–77, ч.д.а.;
- калий сурьмяновиннокислый по ТУ 6–09–803–76, ч.д.а., допустимо ч.;
- натрия гидроокись по ГОСТ 4328–77, ч.д.а.;
- кислота аскорбиновая по ФС 42-2668-95, фармакопейная;
- бром по ГОСТ 4109–79, ч.;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;
- хлороформ по ГОСТ 20015–88, очищенный;
- 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

Определение фосфатов фотометрическим методом основано на взаимодействии их с молибденовокислым аммонием в кислой среде с образованием молибдофосфорной гетерополикислоты $H_7[P(Mo_2O_7)6] \cdot nH_2O$, которая затем восстанавливается аскорбиновой кислотой в присутствии катализатора сурьмяновиннокислого калия до интенсивно окрашенной молибденовой сини. Максимум оптической плотности образовавшегося соединения наблюдается при длине волны 882 нм.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации фосфатов в пробах морских вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и в правилах [5].

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 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 с профессиональным образованием, освоившие методику, 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 проб 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 $см^3$. Анализ проб должен производиться не позднее шести часов после отбора. Если анализ не может быть осуществлен в течение этого времени, пробу консервируют, добавляя 1 $см^3$ хлороформа на 200 $см^3$ воды, и хранят при температуре 3–5 °С не более 2–3 дней. Хранение пробы до 10 дней возможно при замораживании в полиэтиленовой посуде до минус 18 °С.

При определении растворенных форм фосфатов, пробы следует профильтровать не позже чем через 4 ч после отбора в соответствии с приложением А.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор аммония молибденовокислого (молибдата аммония)

Раствор готовят растворением 15 г соли в 500 $см^3$ свежеприготовленной дистиллированной воды. Если соль не растворяется, оставляют раствор до следующего дня. Если раствор остается мутным, его фильтруют через фильтр «белая лента». Хранят раствор в темной склянке не более месяца.

10.1.2 Раствор серной кислоты

Раствор серной кислоты готовят растворением 140 $см^3$ концентрированной серной кислоты в 900 $см^3$ свежеприготовленной дистиллированной воды.

10.1.3 Раствор калия сурьмяновиннокислого

Для приготовления раствора калия сурьмяновиннокислого навеску 0,34 г растворяют в 250 $см^3$ свежеприготовленной дистиллированной воды. Раствор хранят в темной склянке до появления белого хлопьевидного осадка.

10.1.4 Раствор аскорбиновой кислоты

Раствор аскорбиновой кислоты готовят растворением 13,5 г препарата в 250 $см^3$ свежеприготовленной дистиллированной воды. Раствор устойчив в течение двух недель при хранении при комнатной температуре и до месяца при хранении в холодильнике.

10.1.5 Смешанный реактив

Смешанный реактив готовят в стакане вместимостью 400 $см^3$, смешивая 100 $см^3$ раствора аммония молибденовокислого, 250 $см^3$ раствора серной кислоты и 50 $см^3$ раствора калия сурьмяновиннокислого. Смесь тщательно перемешивают. Реактив устойчив в течение 3 мес. при хранении в холодильнике.

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 Бромная вода

В колбу с притертой пробкой вносят 3 г брома и 100 $см^3$ дистиллированной воды. Смесь интенсивно взбалтывают и оставляют на несколько часов для разделения слоев жидкостей. Верхний прозрачный слой жидкости сливают в склянку из темного стекла с притертой пробкой. Реактив устойчив при хранении в защищенном от света месте.

10.1.8 Раствор гидроокиси натрия 10 %-ный

25 г гидроокиси натрия растворяют 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 фосфат-иона 0,500 $мг/см^3$.

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. Для приготовления градуировочного раствора № 1 отбирают 5,0 $см^3$ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной меткой вместимостью 5 $см^3$ и переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Доводят объем в колбе до метки свежеприготовленной дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация фосфатов в градуировочном растворе № 1 составляет 25 $мг/дм^3$. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 2 недель.

10.2.2 Для приготовления градуировочного раствора № 2 градуированной пипеткой вместимостью 5 $см^3$ отбирают 4,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки свежеприготовленной дистиллированной водой. Массовая концентрация фосфатов в градуировочном растворе № 2 составляет 1,00 $мг/дм^3$. Раствор хранению не подлежит.

10.2.3 При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочных растворов использовать аттестованные растворы, приготовленные из однозамещенного фосфата калия (приложение Б).

10.3 Подготовка посуды для определения соединений фосфора

Посуду, используемую для определения фосфатов, периодически обрабатывают горячим 5 %-ным 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 %-ным раствором гидроокиси натрия.

Использовать посуду для других определений не рекомендуется.

11 Установление градуировочной зависимости

11.1Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ градуированными пипетками вместимостью 1 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 фосфатов 1,00 $мг/дм^3$, доводят объём растворов до меток свежеприготовленнои дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовые концентрации фосфатов 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 в тройной повторности.

11.2Для установления градуировочной характеристики готовят растворы для градуировки. Содержимое каждой колбы полностью переносят в сухие конические или плоскодонные колбы вместимостью 100 $см^3$, прибавляют 4 $см^3$ смешанного реактива и 1 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты. Растворы тщательно перемешивают и через 10 мин измеряют их оптическую плотность в кюветах длиной 50 мм на

спектрофотометре при длине волны 882 нм относительно дистиллированной воды.

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

По средним значениям оптической плотности в зависимости от массовои концентрации фосфатов строят график – градуировочную характеристику.

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

12 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

12.2Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующего условия

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

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

C – приписанное значение массовой концентрации фосфатов 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 (1), 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.

12.3Разность 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 Устранение мешающих влияний

Мешающее влияние сероводорода и сульфидов при содержании их более 5 $см^3/дм^3$, устраняют добавлением бромной воды [6]. Для этого в пробу объемом 50 $см^3$ по каплям добавляют бромную воду до появления бледно-желтой окраски, которая не исчезает в течение 5 мин. Далее пробу продувают воздухом в течение 5 мин, используя микрокомпрессор.

14 Порядок выполнения измерений

Мерным цилиндром вместимостью 50 $см^3$ отбирают две аликвоты фильтрованной пробы (при определении растворенных форм фосфатов) или тщательно перемешанной нефильтрованной пробы (при определении общего содержания растворенных и взвешенных форм фосфатов) и наливают в чистые сухие колбы вместимостью 100 $см^3$. В каждую колбу к исследуемой пробе прибавляют 4 $см^3$ смешанного реактива и 1 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты. Растворы тщательно перемешивают и

через 10 мин измеряют их оптическую плотность в кюветах 50 мм на спектрофотометре при длине волны 882 нм относительно дистиллированной воды. Окраска растворов устойчива не менее 3 ч.

Если проба мутная параллельно проводят определение проб, в которые добавлен только смешанный реактив (без добавления раствора аскорбиновой кислоты) [6].

Одновременно с пробами выполняют холостое определение. Для выполнения холостого определения к 50 $см^3$ дистиллированной воды добавляют 4 $см^3$ смешанного реактива и 1 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты и анализируют также как пробу. Холостое определение проводят в двойной повторности.

15 Обработка результатов измерений

15.1 Вычисляют значение оптической плотности A_x, соответствующее концентрации фосфатов в пробе по формуле

$$A_x = A - A_1 - A_2, \qquad (2)$$

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

A_1 – значение оптической плотности пробы в которую добавлен только смешанный реактив (если её измерение не проводилось $A_1 = 0$);

A_2 – среднее значение оптической плотности холостой пробы.

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

15.2 За результат $\overline{X}$ принимают среднее арифметическое из двух параллельных измерений массовой концентрации фосфатов, 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.

15.3 Результат измерений в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде:

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

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений X, удовлетворяющее условию повторяемости в соответствии с 15.2, мкг/дм^3;

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

Примечание – В случае, если результат измерений массовой концентрации фосфатов ниже границы диапазона измерений, в результате измерений указывают «менее 0,5 мкг/дм^3».

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

15.4 Для пересчета массовой концентрации фосфатов на содержание минерального фосфора X_p применяют следующее соотношение

$$X_p = 0{,}33 \cdot \overline{X}. \qquad (5)$$

16 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

16.1 Общие положения

16.1.1 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 фосфатов 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 5,00 до 100,0 включ.	0,61+0,08X	0,44+0,11X

16.1.2 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 $\Delta_л = 0{,}84\ \Delta$; $R_л = 0{,}84R$; $\sigma_{R_л} = \frac{\sigma_R}{1{,}2}$.

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

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

16.2 Оперативный контроль повторяемости

Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части и проводят параллельные измерения в соответствии с разделом 14.

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

$$r_к = \left| X_1 - X_2 \right|, \qquad (6)$$

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

Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \leq r, \qquad (7)$$

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

При невыполнении условия (7) процедуру измерения повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их в соответствии с РМГ 76.

16.3 Контроль погрешности выполнения измерений с использованием метода добавок

16.3.1 Контроль проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля $К$.

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

$$К_к = \left| \overline{X'} - \overline{X} - C \right|, \qquad (8)$$

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

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

C – величина добавки, мкг/дм^3.

16.3.2 Норматив контроля погрешности лаборатории $К$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{лX'})^2 + (\Delta_{лX})^2}, \qquad (9)$$

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

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

Если результат контрольной процедуры $K_к$ удовлетворяет условию

$$| K_к | \leq K, \qquad (10)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

16.3.3 При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10), 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 фосфатов.

А.2 Оборудование, вспомогательные устройства и материалы

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 или водоструйный.

А.2.5 Трубки пластиковые соединительные.

А.2.6 Стакан по ГОСТ 25336-82, вместимостью 600 $см^3$ – 1 шт.

А.2.7 Электроплитка по ГОСТ 14919-83, с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева.

А.2.8 Фильтровальная бумага.

А.2.9 Склянка с широким горлом и пришлифованной пробкой.

А.3 Требования безопасности

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

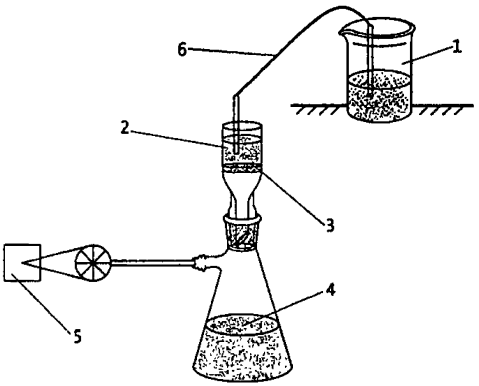
А.4 Требования к квалификации операторов

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

А.5 Схема проведения фильтрования

А.5.1 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 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 насос. Работу 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 фосфата калия однозамещенного АР1-PO_4, АР2- PO_4, АР3- PO_4 для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации фосфатов в морских водах

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов фосфата калия однозамещенного (дигидрофосфата калия), предназначенных для установления градуировочных характеристик и контроля точности результатов измерений массовой концентрации фосфатов в морских водах фотометрическим методом.

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Б 1.

Т а б л и ц а Б.1 - Метрологические характеристики аттестованных растворов дигидрофосфата калия

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1-PO_4	АР2-PO_4	АР3-PO_4
Аттестованное значение массовой концентрации фосфатов, мг/дм^3	500,0	100,00	1,00
Границы погрешности массовой концентрации фосфатов (Р=0,95), мг/дм^3	± 2,5	± 1,14	± 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 1000 $см^3$ – 1 шт., 100 $см^3$ – 1 шт., 50 $см^3$ – 1 шт.

Б.3.3 Пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169-91, 2 класса точности, исполнения 2, вместимостью 10 $см^3$ – 1 шт., 1 $см^3$ – 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 Склянки из темного стекла для хранения растворов.

Б.3.10 Эксикатор по ГОСТ 25336-82, исполнения 2, с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм.

Б.3.11 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 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Б.4.3 Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

Б.4.4 Хлорид кальция ТУ 6-09-4711-81, ч., гранулированный безводный.

Б.5 Процедура приготовления аттестованных растворов дигидрофосфата калия

Б.5.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-PO_4

На аналитических весах взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,7165 г дигидрофосфата калия (KH_2PO_4,) 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 1000 $см^3$, растворяют в свежеприготовленной дистиллированнои 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 фосфатов 500 $мг/дм^3$.

Б.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-PO_4

Пипеткой с одной отметкой отбирают 10 $см^3$ раствора АР1-PO_4, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят до метки свежеприготовленной дистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фосфатов 100,0 $мг/дм^3$.

Б.5.3 Приготовление аттестованного раствора АР3-PO_4

Пипеткой с одной отметкой отбирают 1 $см^3$ раствора АР2-PO_4, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки свежеприготовленной дистиллированной во й и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фосфатов 1,0 $мг/дм^3$.

Б.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Б.6.1 Аттестованное значение массовой концентрации фосфатов C_1, мг/дм^3, в растворе АР1-PO_4, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 1000 \cdot 94{,}97}{V \cdot 136{,}09}, \qquad (Б.1)$$

где m – масса навески дигидрофосфата калия, г;

94,97 – молярная масса фосфатов, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см^3;

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

Б.6.2 Аттестованное значение массовой концентрации фосфатов C_2, мг/дм^3, в растворе АР2-PO_4, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \qquad (Б\ 2)$$

где V_1 – объем раствора АР1-PO_4, отбираемый пипеткой, см^3;

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

Б.6.3 Аттестованное значение массовой концентрации фосфатов C_3, мг/дм^3, в растворе АР3-PO_4, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_1}{V_2}, \qquad (Б.3)$$

где V_1 – объем раствора АР2-PO_4, отбираемый пипеткой, см^3;

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

Б.6.4 Расчет границ предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-PO_4 с массовой концентрацией фосфатов 500 мг/дм^3 выполняют по формуле

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

где C_1 – приписанное раствору значение массовой концентрации фосфатов, 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-PO_4

$$\Delta_1 = 500 \cdot \sqrt{(\frac{0,5}{99,5})^2 + (\frac{0,0001}{0,7165})^2 + (\frac{0,50}{1000})^2} = 2,5 \text{ мг/дм}^3 .$$

Б.6.5 Расчет границ предела возможных значений погрешности приготовления аттестованных растворов АР2-PO_4 и АР3-PO_4 с массовой концентрацией фосфатов 100,0 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 фосфатов, мг/дм^3;

C_k – значение массовой концентрации фосфатов, 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 фосфатов 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.

Б.6.5.1 Границы предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-PO_4

$$\Delta_2 = 100 \cdot \sqrt{(\frac{2,5}{500})^2 + (\frac{0,12}{50})^2 + (\frac{0,1}{10})^2} = 1,14 \text{ мг/дм}^3.$$

Б.6.5.2 Границы предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-PO_4

$$\Delta_3 = 1.0 \cdot \sqrt{(\frac{1,14}{100})^2 + (\frac{0,2}{100})^2 + (\frac{0,01}{1.0})^2} = 0,015 \text{ мг/дм}^3.$$

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-химик 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 фосфатов, погрешности ее установления и даты приготовления.

Б.10 Условия хранения

Аттестованные растворы АР1-PO_4 и АР2-PO_4 хранят не более 3 мес при температуре 4–8 °С. Аттестованный раствор АР3-PO_4 хранению не подлежит.

Библиография

[1] Гусева Т.В. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы. – Эколайн, 2005

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

[3] Morphy J. and Ri1ey J. P. Modified single solution method for the-determination of phosphate in natural waters. – Analyt. Chim. Acta, 1962, v. 27, №. 1

[4] Methods of seawater analysis/Grasshoff K. et al. (Eds.). – Weinheim, Verlag Chemie, 1983

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

[6] Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана. Под редакцией В.В. Сапожникова – М.: ВНИРО, 2003

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

Лист регистрации изменений

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

Отпечатано ОАО ФОП Заказ 18 Тираж 180 экз.

gost.e-ecolog.ru