ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А. А. Соловьянов
"21" марта 1997 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОСФОРА ОБЩЕГО В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПОСЛЕ ОКИСЛЕНИЯ ПЕРСУЛЬФАТОМ

ПНД Ф 14.1:2.106-97

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1997 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них суммарной массовой концентрации минерального и органического фосфора (общего фосфора) в диапазоне 0,04-0,40 мг/дм^3 фотометрическим методом без разбавления и концентрирования пробы.

Если массовая концентрация общего фосфора в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация фосфора соответствовала регламентированному диапазону.

При анализе пробы, отфильтрованной через мембранный фильтр, определяют массовую концентрацию растворенного общего фосфора.

Валовое содержание общего фосфора определяют при анализе тщательно перемешанной нефильтрованной пробы.

Определению фосфора общего мешают мышьяк (>0,1 мг/дм^3) и хром (>4 мг/дм^3).

Устранение мешающих влияний осуществляется в соответствии с п. 10.

2. ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации общего фосфора основан на окислении всех фосфорсодержащих соединений до ортофосфатов при кипячении пробы с персульфатом калия в кислой среде. При этом одновременно разрушаются полифосфаты. Содержание ортофосфатов в полученном растворе определяют фотометрически по образованию молибденовой сини. Оптическую плотность окрашенного соединения измеряют на спектрофотометре (λ = 882 нм) или фотометре с красным светофильтром (λ = 670 - 750 нм).

3. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Значения показателя точности методики используют при:

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

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости, правильности

Диапазон измерений массовой концентрации общего фосфора, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$, %
от 0.040 до 0.10 вкл.	42	15	19	18
св. 0.10 до 0.20 вкл	35	12	16	15
св. 0.20 до 0.40 вкл	25	8	12	8

4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

4.1. Средства измерений

Спектрофотометр или фотометр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 670$ нм и более

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 0,1 мг любого типа — ГОСТ 24104-2001

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 10 мг любого типа — ГОСТ 24104-2001

СО с аттестованным содержанием фосфат-ионов с погрешностью не более 1 % при P = 0.95 (или дигидрофосфат калия, п. 4.3)

pH-метр или иономер с погрешностью измерения pH не более 0,05 единиц pH

Термометр с диапазоном 0 – 100°C — ГОСТ 29224

Колбы мерные, наливные	ГОСТ 1770
2-50-2	
2-100-2	
2-500-2	
Пипетки градуированные	ГОСТ 29227
1(3)-1-2-1	
1(3)-1-2-2	
1(3)-2-2-5	
1(3)-2-2-10	
Пипетки с одной меткой	ГОСТ 29169
2-2-5	
2-2-10	
2-2-25	
Цилиндры мерные	ГОСТ 1770
1(3)-25	
1(3)-50	
1(3)-100	
1(3)-250	
1(3)-500	

4.2. Вспомогательные устройства

Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева	ГОСТ 14919
Шкаф сушильный лабораторный с температурой нагрева до 130°С	
Баня водяная	
Холодильник бытовой	
Стаканчики для взвешивания (бюксы)	ГОСТ 25336
СВ-14/8	
СВ-34/12	
Стаканы химические	ГОСТ 25336
В-1-250 ТХС	
В-1-500 ТХС	
В-1-1000 ТХС	
Пробки-холодильники или часовые стекла	
Воронки лабораторные	ГОСТ 25336
В-36-80 ХС	
В-75-110 ХС	

Колбы конические или плоскодонные	ГОСТ 25336
Кн(П)-2-100-34 ТХС	
Кн(П)-2-500-29/32 ТХС	
Капельница 2-50 ХС	ГОСТ 25336
Эксикатор	ГОСТ 25336
Стеклянные палочки	
Прибор вакуумного фильтрования ПВФ-35 или ПВФ-47	ТУ-3616-001-32953279-97

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

Допускается использование других, в том числе импортных, средств измерений и вспомогательных устройств с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п.п. 4.1 и 4.2.

4.3. Реактивы и материалы

Дигидрофосфат калия KH_2PO_4	ГОСТ 4198
Молибдат аммония, тетрагидрат $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$	ГОСТ 3765
Аскорбиновая кислота	ГОСТ 4815
Антимонилтартрат калия $K(SbO)C_4H_4O_6\cdot 1/2H_2O$	ТУ 6-09-803
Калия персульфат	ГОСТ 4146
Аммиак водный, концентрированный	ГОСТ 3760
Гидроксид натрия	ГОСТ 4328
Соляная кислота	ГОСТ 3118
Серная кислота	ГОСТ 4204
2,4-динитрофенол	ТУ 6-09-1883
Тиосульфат натрия, пентагидрат	ГОСТ 27068
Хлорид кальция, безводный	ГОСТ 450
Спирт этиловый	ГОСТ 18300
Хлороформ, очищенный	ГОСТ 20015
Фильтры мембранные Владипор типа МФАС-МА или МФАС-ОС-2 (0,45 мкм)	ТУ6-55-221-1029-89
или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678

Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента»	ТУ 6-09-1678
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709

Используемые для анализа реактивы должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

Дигидрофосфат калия и серная кислота должны быть только квалификации х.ч.

Допускается использование антимонилтартрата калия и хлорида кальция квалификации ч., а также реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже упомянутых выше.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками обеспечивается по ГОСТ 12.1.019.

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда проводится по 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

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой экстракционно-фотометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотометра.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±6)°С;
- атмосферное давление (84-106) кПа;
- относительная влажность не более 80% при температуре 25°С;
- частота переменного тока (50±1) Гц;
- напряжение в сети (220±22) В.

8. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

8.1. Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

8.2. Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают 5 % раствором соляной кислоты, а затем дистиллированной водой.

8.3. Пробы воды отбирают в стеклянную посуду (полиэтиленовая посуда допускается только при консервации пробы замораживанием).

Если проба предназначена для определения растворенного общего фосфора, ее предварительно фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 % растворе соляной кислоты, а затем в дистиллированной воде. Допустимо использование для фильтрования бумажных фильтров «синяя лента», промытых дистиллированной водой. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают.

Пробы, предназначенные для определения валового содержания фосфора, не фильтруют.

Объем отбираемой пробы должен быть не менее 100 $см^3$.

8.4. Пробы анализируют не позднее, чем через 3 ч после отбора или консервируют, добавляя к пробе 0,2 - 0,4 $см^3$ хлороформа на 100 $см^3$ воды и хранят при 3 - 5°С не более 10 дней. Более длительное хранение возможно только при замораживании пробы.

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

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

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Приготовление растворов и реактивов

9.1.1. Раствор серной кислоты, 34 %.

170 $см^3$ концентрированной серной кислоты при непрерывном перемешивании приливают к 370 $см^3$ дистиллированной воды, охлаждают и переносят в толстостенную склянку.

9.1.2. Раствор серной кислоты, 2,5 моль/$дм^3$.

70 $см^3$ серной кислоты осторожно приливают к 440 $см^3$ дистиллированной воды, непрерывно перемешивая смесь. Раствор применяют после охлаждения.

9.1.3. Раствор соляной кислоты, 5 %.

К 310 $см^3$ дистиллированной воды приливают 50 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и перемешивают.

Растворы серной и соляной кислот устойчивы при хранении в плотно закрытой стеклянной посуде в течение 1 года.

9.1.4. Раствор молибдата аммония.

20 г молибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Если соль не растворяется, оставляют раствор до следующего дня. Если раствор остается мутным, его фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». Хранят раствор в темной склянке не более 3 мес.

9.1.5. Раствор аскорбиновой кислоты.

1,32 г аскорбиновой кислоты растворяют в 75 $см^3$ дистиллированной воды. Используют раствор в день приготовления, либо хранят в холодильнике не более 5 дней.

9.1.6. Раствор антимонилтартрата калия.

0,274 г антимонилтартрата калия $K(SbO)C_4H_4O_6\cdot 1/2H_2O$ растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в темной склянке до появления белого хлопьевидного осадка.

9.1.7. Смешанный реактив.

125 $см^3$ раствора серной кислоты концентрацией 2,5 моль/$дм^3$ смешивают с 37,5 $см^3$ раствора молибдата аммония, добавляют 75 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты и затем приливают 12,5 $см^3$ раствора антимонилтартрата калия. Полученную смесь тщательно перемешивают. Реактив можно хранить не более 24 ч.

9.1.8. Раствор 2,4-динитрофенола.

0,1 г 2,4-динитрофенола растворяют в 20 $см^3$ этилового спирта и добавляют 80 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят раствор в холодильнике не более 3 мес.

9.1.9. Раствор аммиака, 1:1.

К 250 $см^3$ дистиллированной воды приливают 250 $см^3$ концентрированного раствора аммиака и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке в течение 3 мес.

9.1.10. Раствор тиосульфата натрия, 12 г/$дм^3$.

1,2 г тиосульфата натрия растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят раствор в темной склянке не более 3 мес.

9.1.11. Раствор гидроксида натрия, 10 %.

25 г гидроксида натрия растворяют в 225 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде с плотно завинчивающейся пробкой в течение 2 месяцев.

9.2. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления, готовят из стандартного образца (СО) фосфат-ионов или дигидрофосфата калия.

При использовании СО производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению и с учетом, что коэффициент пересчета массовой концентрации фосфат-ионов в массовую концентрацию фосфора равен 0,3263. Массовая концентрация фосфора в рабочем градуировочном растворе должна составлять 1,0 мг/см^3.

Приготовление градуировочного раствора из дигидрофосфата калия выполняют в соответствии с Приложением А.

9.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовыми концентрациями фосфора 0 - 0,200 мг/дм^3. Условия проведения анализа должны соответствовать п. 7.

Состав и количество образцов для градуировки для построения градуировочного графика приведены в табл. 2.

Для всех градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 3 % относительно приписанного значения массовой концентрации фосфора.

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки при определении общего фосфора

N п/п	Концентрация общего фосфора, мг/дм^3	Объем рабочего градуировочного раствора, см^3	Объем дистиллированной воды, см^3
1	0,0	0,0	50,0
2	0,020	1,0	49,0
3	0,040	2,0	48,0
4	0,060	3,0	47,0
5	0,080	4,0	46,0
6	0,120	6,0	44,0
7	0,160	8,0	42,0
8	0,200	10,0	40,0

При построении градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 см^3 приливают с помощью градуированных пипеток аликвотные части рабочего градуировочного раствора фосфора в соответствии с табл. 2, доводят объемы растворов в колбах до метки и перемешивают.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации согласно п. 11, исключая стадию окисления.

Измеряют оптическую плотность проб с добавками градуировочного раствора фосфора по отношению к холостой (не содержащей добавки) пробе при λ = 882 нм на спектрофотометре или на фотометре с

красным светофильтром (λ = 670 - 750 нм). Каждую пробу фотометрируют 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

Градуировочный график строят в координатах: массовая концентрация фосфора, мг/дм^3, - усредненная оптическая плотность.

9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене основных реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в табл. 2).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$| X - C | \le 1{,}96\sigma_{R_л},$$

где X - результат контрольного измерений массовой концентрации фосфора в образце для градуировки;

C - аттестованное значение массовой концентрации фосфора в образце для градуировки;

$\sigma_{R_л}$ - среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_л} = 0.84\sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в табл. 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9.5. Особенности подготовки посуды для выполнения анализа

Посуду, используемую для выполнения определений фосфора, периодически обрабатывают горячим 5 % раствором соляной кислоты, после чего тщательно промывают дистиллированной водой. Синий налет на стенках колб устраняют промыванием 10 % раствором щелочи. Использо-

вать посуду для других определений не следует.

10. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

Для устранения мешающего влияния мышьяка при концентрации последнего более 0,1 мг/дм^3 добавляют к 50 см^3 пробы 1 см^3 раствора тиосульфата натрия, выдерживают 10 мин, затем добавляют смешанный реактив. Измерение оптической плотности следует в этом случае проводить через 10 - 11 мин после добавления реактива (но не позже).

Влияние хрома при концентрации его более 4 мг/дм^3 устраняют, добавляя 5 капель раствора аскорбиновой кислоты на 50 см^3 пробы и выдерживая 5 мин, после чего добавляют смешанный реактив. Если к пробе добавляли тиосульфат натрия, то проводить дополнительно устранение влияния хрома не следует.

11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

25 см^3 анализируемой воды отбирают пипеткой и помещают в термостойкую колбу вместимостью 100 см^3. Добавляют к пробе 0,6±0,1 г персульфата калия и 0,5 см^3 34 % раствора серной кислоты, закрывают пробкой-холодильником или часовым стеклом и помещают в кипящую водяную баню на 1 ч. Одновременно проводят анализ холостой пробы, для чего в колбу помещают 25 см^3 дистиллированной воды и прибавляют те же реактивы, что и к анализируемой пробе. В течение рабочего дня достаточно выполнить анализ одной холостой пробы, если используются одни и те же растворы реактивов.

После кипячения пробы охлаждают и переносят через маленькие воронки в мерные колбы вместимостью 50 см^3. Пробирки дважды ополаскивают небольшим количеством дистиллированной воды, помещая промывную воду в ту же колбу. Добавляют в колбу 0,5 см^3 раствора 2,4-динитрофенола и по каплям раствор гидроксида аммония до появления желтой окраски (следует избегать избытка аммиака). Затем раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Количественно переносят раствор из мерной колбы в сухую коническую или плоскодонную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 10 см^3 смешанного реактива и перемешивают. Через 10-15 мин измеряют оптическую плотность на спектрофотометре (λ = 882 нм) или фотометре с красным светофильтром (λ = 670 - 750 нм) относительно холостой пробы.

Если предполагается, что содержание общего фосфора может превысить 0,4 мг/дм^3, то следует отобрать из мерной колбы пипеткой 25 см^3 раствора и добавить 5 см^3 смешанного реактива. В случае, когда полученная оптическая плотность больше той, которая соответствует последней точке градуировочного графика, пробу необходимо разбавить. Для этого отбирают из оставшегося раствора 1-10 см^3 пробы, помещают в мерную колбу

вместимостью 50 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и повторяют определение.

12. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию общего фосфора в анализируемой пробе воды X, $мг/дм^3$, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C_г \cdot 50 \cdot n}{V},$$

где $C_г$ – концентрация фосфора, найденная по градуировочному графику, $мг/дм^3$;
V – объём аликвоты исходной пробы воды, взятый для анализа, $см^3$;
n – степень разбавления пробы после минерализации.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений массовой концентрации общего фосфора, $мг/дм^3$	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0.040 до 0.10 вкл.	53
св. 0.10 до 0.20 вкл.	45
св. 0.20 до 0.40 вкл.	34

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Для расчета содержания органического фосфора из общего содержания фосфора вычитают сумму неорганических соединений фосфора (орто- и полифосфатов).

13. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, P=0.95,$$

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0.01 \cdot \delta \cdot X$$

Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$$X \pm \Delta_л, \text{ мг/дм}^3, P=0.95,$$

при условии $\Delta_л < \Delta$,

где X – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

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

14. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

14.1. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X' - X - C_д |,$$

где X' - результат анализа массовой концентрации фосфора в пробе с известной добавкой;

X - результат анализа массовой концентрации фосфора в исходной пробе;

$C_д$ - величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,X'} + \Delta^2_{л,X}},$$

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации фосфора в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0.84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (1)$$

При невыполнении условия (1) контрольную процедуру повторяют При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X_к - C |,$$

где $X_к$ - результат анализа массовой концентрации фосфора в образце для контроля;

C - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0.84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение А
(обязательное)

Приготовление градуировочных растворов из дигидрофосфата калия

А.1. Основной раствор дигидрофосфата калия с массовой концентрацией фосфора 100,0 мг/дм^3

Отвешивают 0,2197 г KH_2PO_4, предварительно высушенного при 105°С в течение 2 ч и охлажденного в эксикаторе над хлоридом кальция, количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в дистиллированной воде и добавляют 2 см^3 хлороформа. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают. Раствор хранят в темной склянке при 5-10°С не более 6 мес.

А.2. Промежуточный раствор дигидрофосфата калия с массовой концентрацией фосфора 10,0 мг/дм^3

Отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см^3 раствора с массовой концентрацией фосфора 100,0 мг/дм^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в темной склянке при 5-10°С не более 1 мес.

А.3. Рабочий раствор дигидрофосфата калия с массовой концентрацией фосфора 1,0 мг/дм^3

Отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см^3 раствора с массовой концентрацией фосфора 10,0 мг/дм^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор используют в течение суток.

2212

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.03.96/2008

Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфора общего в пробах
наименование измеряемой величины; объекта
природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом после окисления персульфатом,
и метода измерений
разработанная ООО НПП «Акватест» (г. Ростов-на-Дону),
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ,
по разработке методики выполнения измерений
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.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией Е.П. Терентьев

Дата выдачи: 27.10.2008 г.

Срок действия:

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

Приложение к свидетельству № 223.1.01.03.96/2008
об аттестации методики выполнения измерений
массовой концентрации фосфора общего
в пробах природных и очищенных сточных вод
фотометрическим методом после окисления персульфатом

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости, правильности и повторяемости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
от 0,04 до 0,1 включ.	15	19	15	40
св. 0,1 до 0,2 включ.	12	16	15	35
св. 0,2 до 0,4 включ.	8	12	8	25

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, %
от 0,04 до 0,1 включ.	53
св. 0,1 до 0,2 включ.	45
св. 0.2 до 0,4 включ.	34

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений;

- 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

Научно-производственное предприятие "Аквaтест"

gost.e-ecolog.ru

* соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k =2