ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
_____ А.А.Соловьянов
января 2000 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СУММАРНОЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО И ОРГАНИЧЕСКОГО ФОСФОРА (ОБЩЕГО ФОСФОРА) В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:4.165-2000

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2000 г.

gost.e-ecolog.ru

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает фотометрическую методику определения суммарного содержания минерального и органического фосфора (общего фосфора) в питьевых, природных и сточных водах. Диапазон измеряемых содержаний в пересчете на PO_4^{3-} в питьевых и природных водах от0,05 до 10 мг/дм^3, в сточных водах от 0,1 до 100 мг/дм^3. При содержании общего фосфора в пробе свыше 1,0 мг/дм^3 требуется разбавление минерализованной пробы.

Если массовая концентрация общего фосфора в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона измеряемых концентраций, то допускается разбавление пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы содержание общего фосфора соответствовало регламентированному диапазону.

Мешающее влияние больших количеств органических веществ (если после минерализации проба остается непрозрачной), диоксида кремния при концентрации выше 5 мг/дм^3, железа (III) при концентрации более 1 мг/дм^3 можно устранить путем разбавления пробы дистиллированной водой перед определением. При этом изменяется предел обнаружения.

При содержании в пробе хрома в концентрациях выше 4 мг/дм^3 реактивы прибавляют в обратном порядке: сначала аскорбиновую кислоту, затем смешанный реактив.

Блок-схема анализа приведена в Приложении 1.

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод определения содержания общего фосфора основан на окислении всех фосфорсодержащих соединений до ортофосфатов путем кипячения пробы с персульфатом аммония в кислой среде. Концентрацию ортофосфатов в полученном растворе определяют фотометрическим методом с помощью реакции образования молибденовой сини. Оптическую плотность окрашенного в синий цвет комплекса измеряют на спектрофотометре при длине волны 890 нм.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики погрешности измерений концентраций

Диапазон измеряемых значений концентраций, мг/дм^3	Наименование метрологической характеристики		
	Характеристика погрешности, δ, % (P=0,95)	Характеристика случайной составляющей погрешности, $\sigma(\delta)$, % (P=0,95)	Характеристика систематической составляющей погрешности, $\delta_{сг}$, % (P=0,95)
в природных и питьевых водах			
От 0,05 до 0,5 вкл.	25	12	6
От 0,5 до 1,0 вкл.	20	10	6
Св. 1,0 до 10 вкл.	17	8	5
в сточных водах			
От 0,1 до 1,0 вкл.	36	15	21
Св.1,0 до 10 вкл.	25	11	13
Св. 10 до 100 вкл.	10	3	9

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений, вспомогательное оборудование

- Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр любой марки, позволяющий проводить анализ при длине волны 890 нм.
- Весы лабораторные по ГОСТ 24104, класс точности 2.
- Колбы мерные с притертыми пробками вместимостью 50, 100, 250, 1000 см^3 по ГОСТ 1770 Е, класс точности 2.
- Цилиндры мерные вместимостью 25, 50, 100, 500 и 1000 см^3 по ГОСТ 1770 Е, класс точности 2.
- Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10, 20, 50 см^3 по ГОСТ 29227, класс точности 2.
- Государственный стандартный образец (ГСО) с аттестованным содержанием ортофосфатов.
- Государственный стандартный образец (ГСО) с аттестованным содержанием общего фосфора (для проведения оперативного контроля погрешности МВИ).
- Кюветы стеклянные с толщиной оптического слоя 10 мм.

- Минерализатор Kjeldatherm фирмы Gerhardt (Германия) в комплекте со стеклянными тубами вместимостью 200 $см^3$ или любой другой, позволяющий проводить минерализацию пробы при температуре 200°С.

3.2. Лабораторная посуда

Перед использованием всю стеклянную посуду моют раствором соляной кислоты и тщательно ополаскивают дистиллированной водой. *Не допускается использование синтетических моющих средств.*

- Воронки стеклянные диаметром 7 см, объемом 200 $см^3$ с пористой пластинкой № 4 по ГОСТ 25336.
- Колбы конические вместимостью 500 $см^3$ по ГОСТ 25336.
- Стаканы химические вместимостью 50, 250, 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336.

3.3. Реактивы и материалы

- Аммоний молибденовокислый, 4-водный (аммония гептамолибдат, аммония парамолибдат тетрагидрат), ч.д.а. по ГОСТ 3765.
- Аммоний надсернокислый (аммония персульфат, аммония пероксидисульфат), ч.д.а. по ГОСТ 20478.
- Аскорбиновая кислота ч.д.а. по ГОСТ 4815.
- Винная кислота (виннокаменная кислота), ч.д.а. по ГОСТ 5817.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деионизованная по ИСО 3696 (2 степени чистоты).
- Серная кислота, х.ч. по ГОСТ 4204.
- Сульфаминовая кислота (амидосерная кислота), ч.д.а. по ТУ 6-09-2437.
- Сурьмы (III) хлорид (сурьма треххлористая), ч.д.а. по ТУ 6-09-636.
- Хлористоводородная (соляная) кислота ч.д.а. по ГОСТ 3118.
- Калий фосфорнокислый однозамещенный (калий дигидроортофосфат), ч.д.а. по ГОСТ 4198.

Допускается использование других средств измерения, вспомогательного оборудования, лабораторной посуды и материалов, метрологические и технические характеристики которых не хуже, чем у вышеуказанных.

Допускается использование реактивов более высокой квалификации или импортных аналогов.

4. ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

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

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию инженера-химика или техника-химика и опыт работы в химической лаборатории.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающей среды (20±5)°С;

относительная влажность не более 80% при t=25°С;

атмосферное давление 630-800 мм рт.ст. (84,0-106,0 кПа);

частота переменного тока (50±1) Гц.

напряжение в электросети (220±10) В;

7. ОТБОР ПРОБ, ИХ КОНСЕРВИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ

7.1. Отбор проб воды осуществляют в полиэтиленовые флаконы в соответствии с требованиями ГОСТ 24481, ГОСТ 4979 и НВН 33-5.3.01. Объем пробы должен быть не менее 0,25 $дм^3$.

7.2. Посуду для отбора проб промывают раствором соляной кислоты, а затем дистиллированной водой.

7.3. Срок хранения пробы при температуре 2-5°С не более суток. В случае необходимости более длительного хранения пробу консервируют раствором серной кислоты (1:1) из расчета 5 $см^3$ на 1 $дм^3$ пробы. Закон-

сервированную пробу можно хранить в течение 10 суток при температуре 2-5°С.

7.4. При отборе проб составляется сопроводительный документ, в котором указывается:

- место, дата и время отбора;
- определяемый показатель;
- шифр пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8 .1. Подготовка аппаратуры

Подготовку минерализатора и фотоэлектроколориметра спектрофотометра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

8.2. Приготовление растворов

8.2.1. Приготовление раствора аммония молибденовокислого.

В химическом стакане вместимостью 250 см^3 растворяют 12,5 г аммония молибденовокислого в 200 см^3 дистиллированной воды. Раствор используют свежеприготовленным.

8.2.2. Приготовление раствора хлорида сурьмы с винной кислотой.

В химическом стакане вместимостью 250 см^3 растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды 0,235 г хлорида сурьмы и 0,6 г винной кислоты. Раствор используют свежеприготовленным.

8.2.3. Приготовление раствора сульфаминовой кислоты с концентрацией 100 г/дм^3.

В мерной колбе вместимостью 100 см^3 растворяют 10 г сульфаминовой кислоты в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор используют свежеприготовленным.

8.2.4. Приготовление смешанного молибденового реактива.

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 осторожно приливают при перемешивании 144 см^3 концентрированной серной кислоты к 300 см^3 дистиллированной воды. После охлаждения раствора до комнатной температуры при перемешивании последовательно прибавляют 200 см^3 раствора аммония молибденовокислого, 100 см^3 раствора сульфаминовой кислоты, 100 см^3 раствора хлорида сурьмы с винной кислотой, после чего доводят объем раствора до 1 дм^3 дистиллированной водой. Срок хранения реактива 2 месяца в склянке из темного стекла при комнатной температуре.

8.2.5. Приготовление раствора аскорбиновой кислоты с концентрацией 100 г/дм^3.

В мерной колбе вместимостью 100 см^3 растворяют 10 г аскорбиновой кислоты в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор можно хранить при температуре 2-5^{0}С не более 10 дней.

8.2.6. Приготовление раствора серной кислоты (1:2).

В химический стакан вместимостью 1000 см^3 к 600 см^3 дистиллированной воды осторожно приливают 300 см^3 концентрированной серной кислоты. Срок хранения 6 месяцев при комнатной температуре.

8.2.7. Приготовление раствора соляной кислоты для очистки посуды.

В химическом стакане вместимостью 1000 см^3 осторожно растворяют при перемешивании 100 см^3 концентрированной соляной кислоты в 900 см^3 дистиллированной воды. Раствор используется для очистки посуды. Срок хранения 6 месяцев при комнатной температуре.

8.2.8. Приготовление раствора серной кислоты 1:1.

В конической колбе вместимостью 500 см^3 осторожно растворяют при перемешивании 250 см^3 концентрированной серной кислоты в 250 см^3 дистиллированной воды. Используется для консервации проб. Срок хранения 6 месяцев при комнатной температуре.

8.3. Приготовление градуировочных растворов

8.3.1. Приготовление основного градуировочного раствора.

Основной градуировочный раствор с концентрацией ортофосфата 0,5 г/дм^3 готовят из ГСО или растворением точной навески ортофосфата калия в дистиллированной воде.

При использовании ГСО для приготовления градуировочных растворов производят разбавление стандартного образца дистиллированной водой в соответствии с инструкцией по его применению.

При использовании калия фосфорнокислого 0,7165 г реактива, высушенного в течение 2 часов при температуре (105±5)°С до постоянной массы, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см^3. Раствор доводят до метки дистиллированной водой. Хранят раствор в полиэтиленовой посуде. Срок хранения раствора 3 месяца при температуре 2-5°С.

8.3.2. Приготовление рабочего градуировочного раствора ортофосфата с концентрацией 5 мг/дм^3 PO_4^{3-} (раствор № 1)

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 10 см^3 основного градуировочного раствора и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Раствор применяют свежеприготовленным.

8.3.3. Приготовление рабочего градуировочного раствора ортофосфата с концентрацией 1 мг/дм^3 PO_4^{3-} (раствор № 2)

В мерную колбу вместимостью 250 см^3 помещают 50 см^3 рабочего градуировочного раствора № 1 и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Раствор применяют свежеприготовленным.

8.4. Установление градуировочной характеристики

В мерные колбы вместимостью 50 см^3 вносят: 0; 2,5; 5,0; 10,0; 25,0 см^3 рабочего градуировочного раствора № 2 и 8,0; 10,0 см^3 рабочего градуировочного раствора № 1, что соответствует концентрации ортофосфата: 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8; 1,0 мг/дм^3 PO_4^{3-}. Затем в каждую колбу последовательно приливают дистиллированную воду приблизительно до 40 см^3 (4/5 объема колбы), добавляют 2 см^3 смешанного реактива, через 2 минуты - 0,5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Через 15 ми-

нут измеряют оптические плотности растворов с помощью фотоэлектроколориметра (спектрофотометра) при длине волны 890 нм в кюветах с толщиной слоя 10 мм по отношению к холостой пробе. В качестве холостой пробы используется дистиллированная вода, в которую внесены те же реактивы и в том же порядке, что и для измеряемого образца.

По полученным результатам строят градуировочную характеристику зависимости между оптической плотностью градуировочных растворов и их концентрацией (мг/дм^3 PO_4^{3-}).

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

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное измерение этого же градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием других градуировочных растворов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении отклонения результата от градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

Градуировочный график строят при смене партии любого из реактивов, после ремонта или юстировки фотоэлектроколориметра (спектрофотометра), но не реже 1 раза в квартал.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Минерализация

В тубу для минерализатора помещают 50 см^3 гомогенизированной нефильтрованной пробы или меньший ее объем, доведенный до 50 см^3 дистиллированной водой, добавляют 0,5 г персульфата аммония и 1 см^3 раствора серной кислоты (1:2). Тубу с пробой и реактивами помещают в минерализотор. Смесь минерализуют при температуре 200^{0}С до появления белых паров серной кислоты, после чего минерализацию продолжают еще 90 минут. Смесь охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 30 см^3 дистиллированной воды, нагревают в минерализаторе до ки-

пения. Охлаждают до комнатной температуры, фильтруют через воронку с пористой пластинкой в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Минерализованная проба должны быть прозрачной и бесцветной, в противном случае повторяют минерализацию, взяв для анализа предварительно разбавленную пробу.

9.2. Фотометрический анализ

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят 40 $см^3$ полученного после минерализации пробы фильтрата, прибавляют 2 $см^3$ смешанного реактива, через 2 минуты - 0,5 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Раствор перемешивают. Измеряют оптическую плотность раствора через 15 минут при длине волны 890 нм в кюветах с толщиной слоя 10 мм по отношению к холостой пробе (дистиллированная вода с реактивами) По результатам измерения с помощью градуировочного графика находят концентрацию ортофосфатов в $мг/дм^3$.

Если оптическая плотность пробы выше оптической плотности верхнего диапазона градуировочного графика, то берут меньший объем фильтрата минерализованной пробы, разбавляют его в мерной колбе вместимостью 50 $см^3$ дистиллированной водой до приблизительно 40 $см^3$ и повторяют операции по п. 9.2.

10. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание общего фосфора в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \times V_1 \times K_{разб}}{V},$$

где X – содержание общего фосфора в анализируемой пробе, $мг/дм^3$ PO_4^{3-};

C - содержание ортофосфат-ионов в анализируемой пробе воды, найденное по градуировочному графику, $мг/дм^3$ PO_4^{3-};

V - объем минерализованной пробы, взятой для фотометрирования, $см^3$;

V_1 - объем колбы, в которой проводили разбавление минерализованной пробы, $см^3$;

$К_{разб}$ – коэффициент, учитывающий разбавление пробы до минерализации.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты количественного анализа в протоколах анализов представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, P = 0,95$$

$$\Delta = \delta \times 0,01 \times X,$$

где δ - значение характеристики погрешности (см. табл. 1).

12. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ

12.1. Оперативный контроль воспроизводимости

Оперативный контроль воспроизводимости проводят с использованием рабочих проб. Объём отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объёму, необходимому для проведения анализа по методике. Отобранную пробу делят на две равные части и анализируют в соответствии с методикой, максимально варьируя условия проведения анализа, т.е. анализы выполняют разные аналитики, используя при этом разные средства измерений, наборы мерной посуды и разные партии реактивов. Два результата анализа не должны отличаться друг от друга более чем на величину допускаемых расхождений между результатами анализа:

$$|X_1 - X_2| \le D, \text{ где}$$

X_1 - результат анализа рабочей пробы;

X_2 - результат анализа этой же пробы в других условиях;

D - допускаемые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы.

$$D = 0,01 * D_{отн} * \bar{X}, \text{ где}$$

$\bar{X}$ - среднее арифметическое результатов анализа X_1 и X_2;

значения $D_{отн}$ приведены в табл. 2.

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива D выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

12.2. Оперативный контроль погрешности методом добавок

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

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$|X_2 - X_1 - C| \le K,$$

где X_1 - результат анализа рабочей пробы;

X_2 - результат анализа рабочей пробы с добавкой анализируемого компонента;

С - величина добавки анализируемого компонента;

К - норматив оперативного контроля погрешности.

Значения К рассчитывают по формуле:

$$K = 0{,}84 \times \sqrt{(\Delta_{X1})^2 + (\Delta_{X2})^2}$$

где Δ_{X1} - характеристика погрешности измерения концентрации в рабочей пробе (мг/дм^3);

Δ_{X2} - характеристика погрешности измерения концентрации в рабочей пробе с добавкой (мг/дм^3).

Значение Δ_{X1} и Δ_{X2} в мг/дм^3 находят по формулам:

$\Delta_{X1} = 0{,}01 \times \delta \times X_1$; $\Delta_{X2} = 0{,}01 \times \delta \times X_2$,

где X_1 и X_2 содержание элемента в исходной пробе и в пробе с добавкой соответственно;

δ - характеристика погрешности, % (см. табл. 1).

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

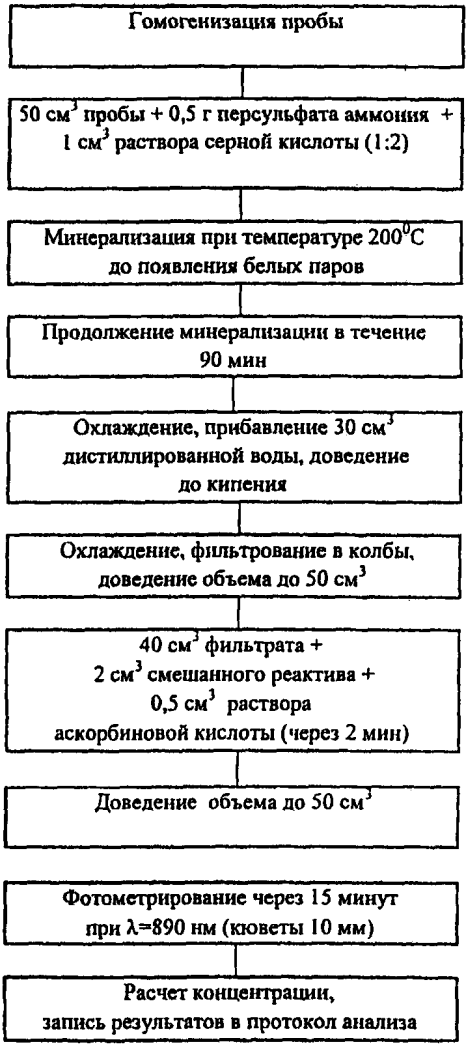
Таблица 2

Нормативы оперативного контроля

Диапазон определяемых содержаний, мг/дм^3	Норматив оперативного контроля погрешности $K_{отн}$, %, (P=0,90)	Норматив оперативного контроля воспроизводимости $D_{отн}$, %, (P=0,95)
Природные и питьевые воды		
от 0,05 до 0,5 вкл.	21	33
от 0,5 до 1,0 вкл.	17	28
св. 1,0 до 10 вкл.	14	22
Сточные воды		
от 0,1 до 1,0 вкл.	30	42
св. 1,0 до 10 вкл.	21	30
Св. 10 до 100 вкл.	8	8

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Блок-схема анализа при определении концентрации общего фосфора в воде



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

THE URALS SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE OF METROLOGY		УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ	
STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE		ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР	
4, Krasnoarmeyskaya st., Ekaterinburg 620219 RUSSIA	FAX: (3432) 55-20-39 Phone: (3432) 55-26-18 E-mail: DOBROV@lamsis.mplik.ru	620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4	Факс: (3432) 55-20-39 Телефон: (3432) 55-26-18 E-mail: DOBROV@lamsis.mplik.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО - CERTIFICATE

об аттестации методики

№ М 114 / 98

Методика выполнения измерений суммарной массовой концентрации минерального и органического фосфора (общего фосфора) фотометрическим методом в пробах питьевых, природных и сточных вод, разработанная отделом физико-химических методов анализа (сектор общего химического анализа) Аналитического центра контроля качества воды ЗАО «РОСА», аттестована в соответствии с ГОСТ 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики .

В результате аттестации установлено, что методика обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1 Диапазон измерений, значения характеристики относительной погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности P=0.95

Диапазон измеряемых массовых концентраций, мг/дм³ PO_4^{3-}	Характеристика погрешности (границы интервала, в котором погрешность находится с заданной вероятностью), $\pm\delta$, %	Характеристика случайной составляющей погрешности (среднеквадратическое отклонение случайной составляющей погрешности), $\sigma(\delta)$, %	Характеристика систематической составляющей погрешности (границы интервала, в котором систематическая составляющая погрешности находится с заданной вероятностью), $\pm\delta_c$, %
ПИТЬЕВЫЕ И ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ			
от 0.05 до 0.5 вкл.	25	12	6
Св. 0.5 до 1.0 вкл	20	10	6
Св. 1.0 до 10 вкл.	17	8	5
СТОЧНЫЕ ВОДЫ			
от 0.1 до 1.0 вкл.	36	15	21
Св. 1.0 до 10 вкл.	25	11	13
Св. 10 до 100 вкл.	10	3	9

2 Значения нормативов контроля

2.1 Значения нормативов оперативного контроля случайной составляющей относительной погрешности (воспроизводимости) при доверительной вероятности P=0.95

Диапазон измеряемых массовых концентраций, мг/дм^3 PO_4^{3-}	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, $D_{отн}$, % (для двух результатов измерений, m=2)
ПИТЬЕВЫЕ И ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ	
от 0.05 до 0.5 вкл.	33
Св. 0.5 до 1.0 вкл.	28
Св. 1.0 до 10 вкл.	22
СТОЧНЫЕ ВОДЫ	
от 0.1 до 1.0 вкл.	42
Св. 1.0 до 10 вкл.	30
Св. 10 до 100 вкл.	8

2.2 Значения нормативов оперативного контроля погрешности при проведении контроля с использованием образцов для контроля

Диапазон измеряемых массовых концентраций, мг/дм^3 PO_4^{3-}	Норматив внешнего оперативного контроля погрешности, $K_{отн}$, % (P=0.95)	Норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности $K_{отн}$, % (P=0.90)
ПИТЬЕВЫЕ И ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ		
от 0.05 до 0.5 вкл.	25	21
Св. 0.5 до 1.0 вкл.	20	17
Св. 1.0 до 10 вкл.	17	14
СТОЧНЫЕ ВОДЫ		
от 0.1 до 1.0 вкл.	36	30
Св. 1.0 до 10 вкл.	25	21
Св. 10 до 100 вкл.	10	8

2.3 Значения нормативов оперативного контроля погрешности при проведении контроля методом добавок

Норматив оперативного контроля погрешности (допускаемое значение разности между результатом контрольного измерения пробы с добавкой - X', пробы - X и величиной добавки - C) во всем диапазоне измеряемых массовых концентраций рассчитывают по формулам:

- при проведении внутрилабораторного контроля (P = 0.90)

$$K_д = 0.84 \cdot \sqrt{(\Delta_{x'})^2 - (\Delta_x)^2}, \text{ мг/дм}^3\ PO_4^{3-}$$

- при проведении внешнего контроля (P = 0.95)

$$K_л = \sqrt{(\Delta_x)^2 + (\Delta_{x'})^2}, \text{ мг/дм}^3\ PO_4^{3-},$$

где Δ_x, $\Delta_{x'}$ (мг/дм^3) - значения характеристики погрешности (без учета знака), соответствующие массовой концентрации общего фосфора в пробе, пробе с добавкой соответственно:

$\Delta_x = 0.01 * \delta_x * X$ (X - массовая концентрация общего фосфора в пробе);
$\Delta_{x'} = 0.01 * \delta_{x'} * X'$ (X'- массовая концентрация общего фосфора в пробе с добавкой).
Значения δ_x ($\delta_{x'}$) приведены в разделе 1.

3 Дата выдачи свидетельства 16.08.98г.
Срок действия до 16.08.2003г.

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский

М.П.

01.09.98
дата

ЛИСТ ИЗМЕНЕНИЙ И ДОПОЛНЕНИЙ

ПНД Ф 14.1:2:4.165-2000 «Методика выполнения измерений суммарной массовой концентрации минерального и органического фосфора (общего фосфора) в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом».

(Внесены согласно протокола № 37 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 24.12.03 г.)

Свидетельство № 224.01.03.252/2003

В **п. 2. "Характеристики погрешности измерений"** изменить содержание таблицы 1, используя следующие данные.

Таблица 1

Значения показателей точности, правильности, воспроизводимости 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), $\pm \delta$, %
Питьевые и природные воды				
от 0.05 до 0,5 вкл.	9	12	7	25
св. 0.5 до 1.0 вкл.	7	10	5	20
св. 1,0 до 10 вкл.	6	8	5	17
сточные воды				
от 0.1 до 1.0 вкл.	11	15	21	36
св. 1.0 до 10 вкл.	8	11	13	25
св. 10 до 100 вкл.	2	3	8	10

Раздел **12 «Контроль погрешности методики»** заменить на раздел **«Оценка приемлемости результатов измерений»:**

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значения r приведены в таблице 2.

12.2. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в таблице 2.

Таблица 2

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя параллельными результатами измерений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Питьевые и природные воды		
от 0,05 до 0,5 вкл.	25	34
св. 0,5 до 1,0 вкл.	20	28
св. 1,0 до 10 вкл.	17	22
Питьевые и природные воды		
от 0,1 до 1,0 вкл.	31	42
св. 1,0 до 10 вкл.	22	31
св. 10 до 100 вкл.	6	8

Добавить раздел **13 «Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории»:**

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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

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

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4
Факс: (3432) 502-039
Телефон: (3432) 502-618
E-mail: uniim@uniim.ru

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

4, Krasnoarmeyskaya St., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia
Fax: (3432) 502-039
Phone: (3432) 502-618
E-mail: uniim@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.252 / 2003
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *суммарной массовой концентрации минерального и органического фосфора (общего фосфора) в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом,*
разработанная *Аналитическим центром контроля качества воды ЗАО «РОСА» (г. Москва),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*
В результате аттестации установлено, что методика обладает следующими основными метрологическими характеристиками:
1. Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, воспроизводимости 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), $\pm\delta$, %
питьевые и природные воды				
от 0.05 до 0.5 вкл.	9	12	7	25
св. 0.5 до 1 вкл.	7	10	5	20
св. 1 до 10 вкл.	6	8	5	17
сточные воды				
от 0.1 до 1 вкл.	11	15	21	36
св. 1 до 10 вкл.	8	11	13	25
св. 10 до 100 вкл.	2	3	8	10

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
питьевые и природные воды	
от 0.05 до 0.5 вкл.	34
св. 0.5 до 1 вкл.	28
св. 1 до 10 вкл.	22
сточные воды	
от 0.1 до 1 вкл.	42
св. 1 до 10 вкл.	31
св. 10 до 100 вкл.	8

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).
Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.
Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.
4. Дата выдачи свидетельства 05.11.2003 г.
Срок действия до 05.11.2008 г.

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский

2206

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.03.89 / 2008

Методика выполнения измерений суммарной массовой концентрации минерального и органического фосфора (общего фосфора) в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом,

наименование измеряемой величины; объекта

и метода измерений

разработанная Аналитическим центром контроля качества воды ЗАО "РОСА",

наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

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

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

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

Зав. лабораторией Г.И.Терентьев

Дата выдачи: 15.10.2008г.

Срок действия:

МП

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

METRON

Приложение к свидетельству № 223.1.01.03.89 / 2008
об аттестации методики выполнения измерений
суммарной массовой концентрации минерального
и органического фосфора (общего фосфора)
в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом

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), $\pm\delta$, %
Питьевые и природные воды				
от 0.05 до 0.5 вкл.	9	12	7	25
св. 0.5 до 1 вкл.	7	10	5	20
св. 1 до 10 вкл.	6	8	5	17
Сточные воды				
от 0.1 до 1 вкл.	11	15	21	36
св. 1 до 10 вкл.	8	11	13	25
св. 10 до 100 вкл.	2	3	8	10

*) Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Питьевые и природные воды		
от 0.05 до 0.5 вкл.	25	34
св. 0.5 до 1 вкл.	20	28
св. 1 до 10 вкл.	17	22
Сточные воды		
от 0.1 до 1 вкл.	31	42
св. 1 до 10 вкл.	22	31
св. 10 до 100 вкл.	6	8

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

gost.e-ecolog.ru

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