ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
(РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.382-
2006

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФОСФАТОВ И ПОЛИФОСФАТОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ростов-на-Дону
2006

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт»

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд хим. наук, А.А.Назарова, канд. хим. наук, Т.О.Гончарова, канд. хим. наук, И.А.Рязанцева.

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Заместителем Руководителя Росгидромета

4 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано метрологической службой ГУ «Гидрохимический институт» 15.02.2005 г. N 33.24-2005 г.

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ ЦКБ ГМП за номером РД 52.24.382-2006

6 ВЗАМЕН РД 52.24.382-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфатов и полифосфатов в водах фотометрическим методом »

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.

Соединения фосфора попадают в природные воды в результате процессов жизнедеятельности и посмертного распада водных организмов, выветривания и растворения пород, содержащих фосфаты, обмена с донными осадками, поступления с поверхности водосбора, а также с бытовыми и промышленными сточными водами. Загрязнению природных вод фосфором способствуют широкое применение фосфорных удобрений, полифосфатов, содержащихся в моющих средствах, флотореагентов и др.

Неорганические соединения фосфора в природных водах представлены в виде ортофосфатов и полифосфатов (к последним причисляются также пирофосфаты), причем преобладающей формой обычно являются ортофосфаты – соли ортофосфорной кислоты. Сумму неорганических соединений фосфора часто обозначают термином «фосфор минеральный»; данный термин принят и в настоящей методике выполнения измерений (иногда термин «фосфор минеральный» применяют по отношению к ортофосфатам, однако несмотря на то, что ортофосфаты являются обычно преобладающей формой, такое использование термина некорректно). Если используется термин «фосфаты», обычно имеют в виду ортофосфаты, в противном случае приводят уточнение, например, полифосфаты, пирофосфаты и т.п.

Фосфаты в воде могут присутствовать в виде различных ионов в зависимости от величины pH (таблица 1)

Таблица 1 – Мольные доли, %, производных фосфорной кислоты в зависимости от pH воды

pH	5	6	7	8	8,5	9	10	11
H_3PO_4	0,10	0,01	-	-	-	-	-	-
H_2PO_4	97,98	83,68	33,90	4,88	1,60	0,51	0,05	-
HPO_4^{2}	1,91	16,32	66,10	95,12	98,39	99,45	99,59	96,53
PO_4^{3}	-	-	-	-	0,01	0,04	0,36	3,47

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 иденти-

фикация их осуществляется по процедуре, с помощью которой проводят определение. В том случае, когда анализируют фильтрованную пробу, говорят о растворенных формах, в противном случае – о суммарном содержании. Содержание взвешенных соединений фосфора находят по разности Определение растворенных фосфатов (ортофосфатов) осуществляется по реакции с молибдатом аммония и аскорбиновой кислотой с образованием молибденовой сини в исходной водной пробе, в то время как для определения полифосфатов требуется предварительно перевести их в фосфаты путем кислого гидролиза. Следует, однако, отметить, что разграничение приведенных форм не является строгим При определении фосфатов из-за кислой реакции среды может гидролизоваться некоторая часть полифосфатов или лабильных органических соединений фосфора, но доля таких соединений невелика и на практике этим пренебрегают При определении растворенных форм также может возникать неопределенность из-за возможности быстрого перехода разных форм фосфора друг в друга или прохождения через фильтр коллоидных веществ с размером частиц меньше, чем размер пор фильтра, поэтому иногда используют термин не «растворенные» формы, а «фильтруемые»

По причинам, приведенным выше, для получения сравнимых результатов определения соединений фосфора и однозначной их интерпретации важно строгое соблюдение условий предварительной обработки проб и процедуры анализа, в частности при определении растворенных форм проба должна быть отфильтрована как можно быстрее после отбора через фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Концентрация фосфатов в незагрязненных природных водах может составлять тысячные, редко сотые доли мг/дм^3. Повышение их содержания свидетельствует о загрязнении водного объекта Концентрация фосфатов в воде подвержена сезонным колебаниям, поскольку она зависит от интенсивности процессов фотосинтеза и биохимического разложения органических веществ Минимальные концентрации соединений фосфора наблюдаются весной и летом, максимальные - осенью и зимой

Уменьшение содержания фосфатов в воде связано с потреблением его водными организмами, а также переходом в донные отложения при образовании нерастворимых фосфатов

Предельно допустимая концентрация фосфатов (в пересчете на фосфор) в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет

- для олиготрофных водных объектов 0,05 мг/дм^3;
- для мезотрофных - 0,15 мг/дм^3;
- для эвтрофных - 0,20 мг/дм^3

Предельно допустимая концентрация фосфатов для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения не установлена, в них нормируется только содержание полифосфатов Предельно допустимая концентрация полифосфатов составляет 3,5 мг/дм^3 в пересчете на фосфат-ион и 1,1 мг/дм^3 в пересчете на фосфор.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФОСФАТОВ И ПОЛИФОСФАТОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения - 2006-04-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - методика) массовой концентрации неорганических соединений фосфора - фосфатов и полифосфатов - в сумме (фосфор минеральный) и раздельно в пробах пприродных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,010 мг/дм^3 до 0,200 мг/дм^3 в пересчете на фосфор фотометрическим методом

При анализе проб воды с массовой концентрацией фосфора, превышающей 0,20 мг/дм^3, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных 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 17.1.5.04-81 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

МИ 2881-2004 Рекомендация ГСИ Методики количественного химического анализа Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

а также на нормативные документы, приведенные в разделе 4

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Диапазон измерений массовой концентрации фосфора, X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводи-мости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
		Фосфаты		
От 0,010 до 0,200 включ	0,001	0,001+0,046 X	0,026 X	0,002+0,092 X
		Фосфор минеральный		
От 0,010 до 0,125 включ	0,058 X	0,001+0,089 X	0,068 X	0,002+0,19 X
Св 0,125 до 0,200 включ	0,008	0,014	0,011	0,030

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией фосфора свыше 0,200 мг/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta\ \eta$ где Δ - погрешность измерения концентрации фосфора в разбавленной пробе, η - степень разбавления

Предел обнаружения фосфатов 0,002 мг/дм^3, полифосфатов 0,005 мг/дм^3 (в пересчете на фосфор) фосфора минерального – 0,004 мг/дм^3

3 2 Значения показателя точности методики используют при

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

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства

4 1 1 Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, КФК-2, СФ-46, СФ-56 и др)

4 1 2 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001

4 1 3 Весы лабораторные обычного (IV) класса точности по ГОСТ 29329 92 с наибольшим пределом взвешивания 200 г

4 1 4 Государственный стандартный образец состава раствора фосфат ионов ГСО 7260 96

4 1 5 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью

50 см^3 - 8 шт
100 см^3 - 4 шт
200 см^3 - 6 шт
500 см^3 - 1 шт

4 1 6 Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью

1 см^3 - 3 шт
2 см^3 - 1 шт

5 $см^3$ - 3 шт
10 $см^3$ - 4 шт

4 1 7 Пипетки с одной отметкой не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 $см^3$ - 2 шт
10 $см^3$ - 2 шт
20 $см^3$ - 1 шт
25$см^3$ - 2 шт
100 $см^3$ - 1 шт

4.1.8 Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью
25 $см^3$ - 1 шт
50 $см^3$ - 3 шт
100 $см^3$ - 2 шт
250 $см^3$ - 1 шт
500 $см^3$ - 1 шт

4 1 9 Колбы конические или плоскодонные по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 $см^3$ - 10 шт
500 $см^3$ - 1 шт

4 1 10 Колбы конические или плоскодонные термостойкие по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 $см^3$ - 4 шт

4 1 11 Часовые стекла - 4 шт

4 1 12 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром
56 мм - 4 шт
75 мм - 1 шт

4 1 13 Стаканы химические термостойкие по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 $см^3$ - 1 шт
250 $см^3$ - 1 шт
500 $см^3$ - 1 шт
1000 $см^3$ - 2 шт

4 1 13 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82
2 шт

4 1 15 Эксикатор по ГОСТ 25336-82 - 1 шт

4 1 16 Капельница по ГОСТ 25336-82 - 1 шт

4 1 17 Шкаф сушильный общелабораторного назначения

4 1 18 Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83 или баня песчаная

4 1 19 Палочка стеклянная

4 1 20 Устройство для фильтрования проб с использованием

мембранных фильтров.

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

4.2 Реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

4.2.1 Калий фосфорнокислый однозамещенный (дигидрофосфат калия) KH_2PO_4 по ГОСТ 4198-75, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Аммоний молибденовокислый (молибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$) по ГОСТ 3765-78, ч.д.а.

4.2.3 Аскорбиновая кислота фармакопейная.

4.2.4 Калий сурьмяно-виннокислый (антимонилтартрат калия) $K(SbO)C_4H_4O_6\cdot 1/2H_2O$ по ТУ 6-09-803-76, ч.д.а. (допускается ч.).

4.2.5 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.6 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

4.2.7 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

4.2.8 Калий марганцевокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

4.2.9 Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный по ГОСТ 27068-86, ч.д.а.

4.2.10 Сульфаминовая кислота по ТУ 6-09-2437-79, ч.

4.2.11 Фенолфталеин, индикатор, по ТУ 6-09-629-77, ч.д.а.

4.2.12 Кальций хлористый, безводный (хлорид кальция) по ГОСТ 450-77, ч.

4.2.13 Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87.

4.2.14 Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

4.2.15 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.16 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.17 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Определение ортофосфатов фотометрическим методом основано на взаимодействии их с молибдатом аммония в кислой среде с образованием молибдофосфорной гетерополикислоты $H_7[P(Mo_2O_7)_6]\ nH_2O$, которая затем восстанавливается аскорбиновой кислотой в присутствии антимонилтартрата калия до интенсивно окрашенной молибденовой сини. Максимум оптической плотности образовавшегося соединения наблюдается при 882 нм.

Для определения полифосфатов их предварительно переводят в ортофосфаты кипячением с серной кислотой. В полученном растворе находят сумму орто- и полифосфатов (фосфор минеральный). Полифосфаты определяют по разности между содержанием ортофосфатов в исходной пробе и в пробе после кипячения.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации орто- и полифосфатов в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3 классам опасности по ГОСТ 12 1.007-76.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с
ГОСТ 12.1.005-88.

6.4 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

6.5 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессио-

нального образования, но имеющие стаж работы в лаборатории не менее года, освоившие методику

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия

температура окружающего воздуха (22±5) °С ;

атмосферное давление от 84,0 до 106,7 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 в сети питания (50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения фосфатов и полифосфатов производится в соответствии с ГОСТ 17 1 5 05-85 и ГОСТ Р 51592-2000 Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17 1.5 04-81 и ГОСТ Р 51592-2000 Пробы помещают в стеклянную посуду, полиэтиленовая посуда допускается только при консервации пробы замораживанием

Вследствие биохимической неустойчивости соединения фосфора следует определять как можно быстрее после отбора пробы Если анализ не может быть выполнен в течение 4 ч после отбора, пробу консервируют, добавляя 2-4 $см^3$ хлороформа на 1 $дм^3$ воды, и хранят при температуре 3-5 °С не более 3 дней Более длительное хранение возможно при замораживании пробы Следует иметь в виду, что использование консервации не дает гарантии полной сохранности проб

При определении растворенных форм фосфора фильтрование проб осуществляют немедленно после отбора пробы

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10 1 1 Раствор серной кислоты, 34 %-ный (по объему)

170 $см^3$ концентрированной серной кислоты осторожно при непрерывном перемешивании приливают к 370 $см^3$ дистиллированной воды После охлаждения раствор переносят в толстостенную склянку.

10.1.2 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

10.1.3 Раствор молибдата аммония

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

10.1.4 Раствор аскорбиновой кислоты

1,76 г аскорбиновой кислоты растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Используют раствор в день приготовления, либо хранят в холодильнике не более 5 дней.

10.1.5 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.

10.1.6 Смешанный реактив

125 $см^3$ раствора серной кислоты, 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.

10 1.7 Раствор для компенсации собственной оптической плотности воды, обусловленной цветностью или мутностью

Смешивают 42 $см^3$ раствора серной кислоты, 2,5 моль/$дм^3$, 17 $см^3$ дистиллированной воды и 25 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты. Полученную смесь тщательно перемешивают. Раствор хранят не более 24 ч.

10 1.8 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.

10.1.9 Раствор гидроксида натрия, 10 %-ный

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

10.1.10 Раствор фенолфталеина. 1 %-ный

0,4 г фенолфталеина растворяют в 50 $см^3$ этилового спирта. Хранят в темной плотно закрытой склянке.

10.1.11 Раствор соляной кислоты, 5 %-ный

К 360 $см^3$ дистиллированной воды приливают 50 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и перемешивают.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

11.2.1 Градуировочные растворы готовят из стандартного образца (ГСО) с массовой концентрацией ортофосфатов 0,500 мг/$см^3$, что в пересчете на фосфор составляет 0,1631 мг/$см^3$.

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. Для приготовления градуировочного раствора № 1 отбирают 4,90 $см^3$ образца с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 $см^3$ и переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Доводят объем в колбе до метки свежеперегнанной дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация фосфора в градуировочном растворе № 1 составит 7,99 мг/$дм^3$ (если концентрация фосфат-ионов в ГСО не равна точно 0,500 мг/$см^3$, рассчитывают массовую концентрацию фосфора в градуировочном растворе № 1 в соответствии с концентрацией конкретного образца). Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 2-х недель.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 25 $см^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация фосфора в градуировочном растворе № 2 составит 1,00 мг/$дм^3$. Раствор хранению не подлежит.

11.2.2 При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор, приготовленный из дигидрофосфата калия. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении А.

10.3 Установление градуировочной зависимости

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ градуированными пипетками вместимостью 1, 5 и 10 $см^3$ вносят 0; 0,5; 1,0; 2.0; 3,0; 4,0; 6.0; 8,0; 10,0 $см^3$ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией фосфора фосфатов 1,00 $мг/дм^3$, доводят объем растворов до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовые концентрации фосфора в полученных образцах равны соответственно 0; 0,010, 0,020; 0,040; 0,060, 0,080; 0,120; 0.160; 0.200 $мг/дм^3$. Содержимое каждой колбы полностью переносят в сухие конические или плоскодонные колбы вместимостью 100 $см^3$ и далее выполняют определение в соответствии с 10.1. Значение оптической плотности холостого опыта (раствора, не содержащего фосфатов) вычитают из оптической плотности растворов, содержащих фосфаты.

Градуировочную зависимость оптической плотности от массовой концентрации фосфора фосфатов рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают один раз в год, а также при замене измерительного прибора.

10.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.4.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении нового раствора молибдата аммония. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 10.3 (не менее 3 образцов). Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующих условий:

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

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации фосфора в образце, $мг/дм^3$;

C - приписанное значение массовой концентрации фосфора в образце, $мг/дм^3$;

σ_R - показатель воспроизводимости для концентрации C, $мг/дм^3$ (таблица 2).

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, 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 градуировочную зависимость.

10.4.2 При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации фосфора в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую.

10.5 Подготовка посуды для определения фосфора

Посуду, используемую для определения соединений фосфора, 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 щелочи.

Использовать посуду для других определений не рекомендуется.

11 Выполнение измерений

11.1 Выполнение измерений массовой концентрации фосфора фосфатов при отсутствии мешающих влияний

Отмеривают мерным цилиндром вместимостью 50 $см^3$ две аликвоты отфильтрованной анализируемой воды объемом 50 $см^3$ и помещают в две сухие конические или плоскодонные колбы вместимостью 100 $см^3$, добавляют в каждую 10 $см^3$ смешанного реактива и содержимое колб хорошо перемешивают. Через 10 -15 мин измеряют оптическую плот-

ность раствора на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 882 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами - при 670-750 нм) в кювете с толщиной слоя 5 см относительно дистиллированной воды

Одновременно выполняют два параллельных измерения оптической плотности холостых проб, в качестве которых используют 50 $см^3$ дистиллированной воды

Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют определение, предварительно разбавив исходную пробу воды дистиллированной водой Для этого отбирают пипеткой такой объем анализируемой воды, чтобы при разбавлении в мерной колбе вместимостью 50 $см^3$ полученная концентрация фосфора находилась в пределах от 0,1 до 0,2 $мг/дм^3$

11.2 Устранение мешающих влияний

11 2 1 Если проба воды интенсивно окрашена или слегка мутная, следует отдельно измерить оптическую плотность пробы, к которой вместо смешанного реактива добавлено 10 $см^3$ раствора для компенсации собственной оптической плотности воды (10 1 7) В том случае, когда пробу перед определением фосфатов разбавляли, собственную оптическую плотность следует учитывать также для воды, разбавленной в той же пропорции

11 2 2 Для устранения влияния сероводорода и сульфидов при содержании их более 3 $мг/дм^3$, в пробу (объемом примерно 200 $см^3$) добавляют несколько миллиграммов кристаллического перманганата калия и перемешивают 1 - 2 мин Раствор при этом должен остаться слабо-розовым, если же он обесцветился, следует добавить еще немного перманганата После этого избыток перманганата восстанавливают, добавляя по каплям до обесцвечивания раствор для компенсации собственной оптической плотности воды (10 1 7) Если при этом выпадает осадок, раствор фильтруют через бумажный обеззоленный фильтр "белая лента", предварительно промытый горячей дистиллированной водой Первую порцию фильтрата отбрасывают из оставшейся отбирают 50 $см^3$ пробы в колбу и добавляют смешанный реактив

11 2 3 Для устранения мешающего влияния мышьяка(V) при концентрации последнего более 50 $мкг/дм^3$, его восстанавливают, добав-

ляя 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 смешанного реактива (не позже!!!).

11 2.4 Влияние повышенной концентрации нитритов устраняют добавлением к пробе нескольких кристалликов сульфаминовой кислоты

11.2.5 Влияние хрома(VI) при концентрации более 2 $мг/дм^3$ устраняют, добавляя 10 капель раствора для компенсации собственной оптической плотности воды 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(VI) не следует.

11.2.6 Мешающее влияние на определение фосфатов оказывает кремний при концентрации более 200 $мг/дм^3$, маловероятной для поверхностных или очищенных сточных вод.

11.2.7 При достаточно высоком содержании фосфатов мешающее влияние перечисленных веществ можно также устранить разбавлением пробы в такой пропорции, при которой концентрации мешающих веществ станут ниже указанных в 11.2.2 – 11.2.6.

11.3 Выполнение измерений массовой концентрации фосфора минерального (суммы фосфатов и полифосфатов)

Для определения растворенного фосфора минерального в термостойкую коническую или плоскодонную колбу вместимостью 250 $см^3$ отбирают 100 $см^3$ отфильтрованной анализируемой воды, содержащей не более 0,020 мг фосфора (или меньший объем, доведенный до 100 $см^3$ дистиллированной водой), прибавляют 2 $см^3$ 34 %-ного раствора серной кислоты. Колбу накрывают часовым стеклом или лабораторной воронкой диаметром 56 мм и кипятят пробу на слабо нагретой электроплитке или песчаной бане 30 мин.

После охлаждения в пробу добавляют 1-2 капли раствора фенолфталеина и нейтрализуют 10 %-ным раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски индикатора. Следует избегать избытка щелочи. Переносят пробу в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, при необходимости доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Если в пробе появился осадок, ее фильтруют через

фильтр «белая лента», предварительно промытый горячей дистиллированной водой. Первую порцию фильтрата отбрасывают, из остальной отбирают 50 $см^3$ пробы в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$ и определяют фосфаты, как описано в 11.1. Для каждой пробы выполняют два параллельных определения. Холостой опыт выполняют аналогично, используя 100 $см^3$ дистиллированной воды.

При выполнении измерений массовой концентрации фосфора минерального следует учитывать только возможное мешающее влияние цветности и мышьяка(V). Устранение мешающего влияния производится, как описано в 11.2.

При необходимости определения общего содержания растворенных и взвешенных форм минерального фосфора для кипячения отбирают *аликвоту тщательно перемешанной нефильтрованной пробы*. В этом случае стадия фильтрования после нейтрализации пробы является обязательной.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Вычисление результатов измерения массовой концентрации фосфатов (в пересчете на фосфор)

12.1.1 Вычисляют значение оптической плотности A_x, соответствующее концентрации фосфора фосфатов в пробе воды по формуле

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

где A - значение оптической плотности анализируемой пробы, в которую добавлен смешанный реактив;

A_1 - значение собственной оптической плотности анализируемой воды (если ее измерение не проводилось, $A_1 = 0$);

A_2 - среднее арифметическое значение оптической плотности холостой пробы.

12.1.2 По градуировочной зависимости находят массовую концентрацию фосфора, соответствующую рассчитанному значению оптической плотности.

Массовую концентрацию фосфатов (ортофосфатов) в пересчете на фосфор $X_{о.ф.}$, мг/дм^3, в исходной пробе воды рассчитывают по формуле

$$X_{ф} = \frac{\lambda \cdot 50}{V}, \qquad (3)$$

где X - массовая концентрация фосфора, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3,

V - объем аликвоты исходной пробы воды, отобранный для анализа, см^3

Если необходимо произвести пересчет фосфора в другие формы, следует пользоваться таблицей 3

Таблица 3 - Коэффициенты пересчета для различных соединений фосфора

1,00 мг	P	PO_4^{3}	HPO_4^{2}	H_2PO_4	H_3PO_4
P	1,000	3,066	3,099	3,131	3,164
PO_4^{3}	0,326	1,000	1,011	1,021	1,032
HPO_4^{2}	0,323	0,989	1,000	1,011	1,021
H_2PO_4	0,319	0,979	0,990	1,000	1,010
H_3PO_4	0 316	0,969	0,979	0,990	1,000

12.2 Вычисление результатов измерения массовой концентрации фосфора минерального

Массовую концентрацию фосфора минерального (суммы орто- и полифосфатов в пересчете на фосфор) $X_{ф.м.}$, мг/дм^3, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X_{ф.м.} = \frac{\lambda_1 \cdot 100}{V}, \qquad (4)$$

где X_1 - массовая концентрация фосфора в пробе после кипячения, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3,

V - объем аликвоты исходной пробы воды, отобранный для анализа, см^3

12.3 Расчет массовой концентрации фосфора полифосфатов

Массовую концентрацию полифосфатов в пересчете на фосфор $X_{пф}$, мг/дм^3, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X_{пф} = X_{фм} - X_{оф}, \quad (5)$$

12.4 Результат измерений массовой концентрации фосфора минерального, фосфора ортофосфатов и полифосфатов в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (6)$$

где X - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r (2,77 σ_r). Значения σ_r приведены в таблице 2. При превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 12.2

$\pm \Delta$ - границы характеристики погрешности измерений данной массовой концентрации фосфора ортофосфатов и фосфора минерального, мг/дм^3 (таблица 2).

Погрешность расчета массовой концентрации фосфора полифосфатов $\Delta_{пф}$, мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$\Delta_{пф} = X_{пф} \sqrt{\left(\frac{\Delta_{оф}}{X_{оф}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{фм}}{X_{фм}}\right)^2}, \quad (7)$$

где $\Delta_{оф}$ - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации фосфора ортофосфатов $X_{оф}$, мг/дм^3;

$\Delta_{фм}$ - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации фосфора минерального $X_{фм}$, мг/дм^3

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

12.5 Допустимо представлять результат в виде

$$\chi \pm \Delta_л \ (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (8)$$

где $\pm \Delta_л$ – границы характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм^3.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = 0,84\ \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений

12.4 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

1Общие положения

13.1.1 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 повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13 1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют анализ в соответствии с разделом 11.

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

$$r_к = |X_1 - X_2|, \qquad (9)$$

где X_1, X_2 – результаты контрольных измерений массовой концентрации фосфора ортофосфатов и фосфора минерального, мг/дм^3.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77\ \sigma_r, \qquad (10)$$

где σ_r - показатель повторяемости методики, мг/дм^3 (таблица 2).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п. \qquad (11)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (11) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3{,}6 \cdot \sigma_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости, поступают в соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.3.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной

процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

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

$$К_к = | X^{/} - \bar{X} - С |. \quad (12)$$

где $\bar{X}^{/}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемой формы фосфора в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

$\bar{X}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемой формы фосфора в рабочей пробе, мг/дм^3;

С – величина добавки, мг/дм^3.

13.3.3 Норматив контроля погрешности К, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{л1})^2 + (\Delta_{л})^2}, \quad (13)$$

где $\Delta_{лX}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации определяемой формы фосфора в пробе с добавкой, мг/дм^3;

$\Delta_{лX}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации определяемой формы фосфора в рабочей пробе, мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{л1} = 0{,}84 \cdot \Delta_{1}$ и $\Delta_{л1} = 0{,}84 \cdot \Delta_{1}$

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| К_к | \leq К, \quad (14)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в Условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77\sigma_R \ . \qquad (15)$$

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725 – 6-2002 или МИ 2881- 2004.

Примечание – Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями

Приложение А
(рекомендуемое)

Методика
приготовления аттестованных растворов дигидрофосфата калия для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации фосфора орто- и полифосфатов фотометрическим методом АР1-Р, АР2-Р, АР3-Р

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов дигидрофосфата калия, предназначенных для установления градуировочных зависимостей и контроля точности результатов измерений массовой концентрации орто- и полифосфатов в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А 1.

Таблица А1 - Метрологические характеристики аттестованных растворов дигидрофосфата калия

Характеристика	Шифр аттестованного раствора		
	АР1-Р	АР2-Р	АР3-Р
Аттестованное значение массовой концентрации фосфора, мг/дм^3	100,0	10,00	1,000
Предел возможных значений погрешности установления массовой концентрации фосфора (Р=0,95), мг/дм^3	0,52	0,07	0,007

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1 Весы аналитические не ниже 2 класса точности по ГОСТ 24104-2001.

А.3 2 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 500 $см^3$ - 1 шт.
100 $см^3$ - 2 шт.

А.3.3. Пипетки с одной отметкой не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 10 $см^3$ - 2 шт.

А.3.3. Пипетка градуированная не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью 2 $см^3$ - 1 шт.

А.3.4 Стаканчик для взвешивания (бюкс) по ГОСТ 25336-82.

А.3.5 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

А.3.6 Шпатель.

А.3.7 Промывалка.

А.3.8 Эксикатор по ГОСТ 25336-82 с безводным хлоридом кальция.

А.3.9 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

А.3.10 Калий фосфорнокислый однозамещенный (дигидрофосфат калия) по ГОСТ 4198-75, х.ч. с содержанием основного вещества KH_2PO_4 не менее 99,5 %.

А.3.11 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.3.12 Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

А.4 Процедура приготовления аттестованных растворов дигидрофосфата калия

А.4.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-Р

На аналитических весах взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,220 г 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 500 $см^3$, растворяют в свежеперегнанной дистиллированной 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

фосфора 100 мг/дм^3.

А.4.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-Р

Пипеткой с одной отметкой отбирают 10 см^3 раствора АР1-Р, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки свежеперегнанной дистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фосфора 10,0 мг/дм^3.

А.4.3 Приготовление аттестованного раствора АР3-Р

Пипеткой с одной отметкой отбирают 10 см^3 раствора АР2-Р, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки свежеперегнанной дистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фосфора 1,00 мг/дм^3.

А. 5 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

А.5.1 Аттестованное значение массовой концентрации фосфора в растворе АР1-Р C_1, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000\ m\ 1000\ 30{,}97}{V\ 136{,}09}, \qquad (А.1)$$

где m – масса навески дигидрофосфата калия, г;

30,97 - молярная масса фосфора, г/моль;

V - вместимость мерной колбы, см^3;

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

А.5.2 Аттестованное значение массовой концентрации фосфора в растворе АР2-Р C_2, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1}{10}, \qquad (А.2)$$

А.5.3 Аттестованное значение массовой концентрации фосфора в растворе АР3-Р C_3, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_3=\frac{C_2}{10}, \qquad (А.3)$$

А.5.4 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Р Δ_1 с массовой концентрацией фосфора 100 мг/дм^3 выполняют по формуле

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

где C_1 – приписанное раствору значение массовой концентрации фосфора, 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-Р

$$\Delta_1 = 100 \sqrt{(\frac{0,5}{99,5})^2 + (\frac{0,0002}{0,220})^2 + (\frac{0,40}{500})^2} = 0,52 \text{ мг/дм}^3 .$$

А.5.5 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованных растворов АР2-Р (Δ_2) и АР3-Р (Δ_3) с массовой концентрацией фосфора 10,0 и 1,00 мг/дм^3, соответственно, выполняют по формуле

$$\Delta_i = C_i \sqrt{(\frac{\Delta_k}{C_k})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_2}}{V_2})^2}, \qquad (А.5)$$

где C_1 - приписанное растворам АР2-Р и АР3-Р значение массовой концентрации фосфора, мг/дм^3,

C_k - значение массовой концентрации фосфора, 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 фосфора C_k,

V_1 - вместимость мерной колбы, см^3,

Δ_v - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3

V_2 - номинальный объем раствора, отбираемого пипеткой, см^3,

Δ_t - предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см^3

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-Р

$$\Delta_1 = 10\sqrt{\left(\frac{0,52}{100}\right)^2 + \left(\frac{0\,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0\,04}{10}\right)^2} = 0,069 \text{ мг/дм}^3.$$

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-Р

$$\Delta_1 = 10\sqrt{\left(\frac{0,069}{10}\right)^2 + \left(\frac{0\,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0\,04}{10}\right)^2} = 0,0069 \text{ мг/дм}^3.$$

А.6 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях

А.7 Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес

А.8 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием шифра раствора, массовой концентрации фосфора, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.9 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-Р хранят не более 3 мес. при температуре от 4 до 8 °С. Аттестованный раствор АР2-Р хранят не более 2-х недель при температуре от 4 до 8 °С. Аттестованный раствор АР3-Р хранению не подлежит.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (8632) 22-44-70
Телефон (8632) 22-66-68
E-mail ghi@aaanet.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 33.24-2005

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации фосфатов и полифосфатов в водах фотометрическим методом*
разработанная ГУ *«Гидрохимический институт» (ГУ ГХИ)*
и регламентированная *РД 52 24 382-2006*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 с изменениями 2002 г.

Аттестация осуществлена по результатам *экспериментальных исследований*

В результате аттестации МВИ установлено:

1. МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Диапазон измерений массовой концентрации фосфора, X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
Фосфаты				
От 0,010 до 0,200 включ.	0,001	0,001+0,046·X	0,026·X	0,002+0,092·X
Фосфор минеральный				
От 0,010 до 0,125 включ.	0,058·X	0,001+0,089·X	0,068·X	0,002+0,19·X
Св. 0,125 до 0,200 включ.	0,008	0,014	0,011	0,030

2 Диапазон измерений. значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации фосфора, X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности P=0,95). R, мг/дм^3
Фосфаты		
От 0,010 до 0.200 включ	0,003	0,003+0,13 X
Фосфор минеральный		
От 0,010 до 0,125 включ	0,16 X	0,003+0,25 X
Св 0.125 до 0,200 включ	0,022	0,039

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают

- 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 повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности)

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории

Дата выдачи свидетельства 15 февраля 2005 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru