

**Научно-производственное объединение
ЗАО «Крисмас+»**

МВИ-05-240-10

**Методика выполнения измерений массовой
концентрации фосфат-ионов в пробах
питьевой и природных вод
фотометрическим методом
на основе тест-комплекта «Ортофосфаты»**

Регистрационный код методик измерений
по Федеральному реестру
ФР.1.31.2011.09965

Санкт-Петербург
2015

Методика рассмотрена и одобрена федеральным
государственным унитарным предприятием «Всероссийский
научно-исследовательский институт метрологии
им. Д.И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д. И.Менделеева»).

Настоящее издание методики действует до выхода нового
издания.

Разработчик:

Научно-производственное объединение ЗАО «Крисмас+»

Адрес: 191180, Санкт-Петербург, наб. р. Фонтанки, 102

191119, Санкт-Петербург, ул. Константина Заслонова, 6

Тел.: (812) 575-88-14, 575-54-05, 764-61-42

Факс: (812) 325-34-79 (круглосуточно)

E-mail: info@christmas-plus.ru

Право тиражирования и реализации методики принадлежит
разработчику.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ	3
2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ.....	3
3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ.....	4
3.1. Средства измерений.....	4
3.2. Вспомогательные устройства	4
3.3. Материалы и реактивы	5
4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ.....	5
5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА.....	5
6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ.....	6
7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ	6
7.1. Приготовление растворов	6
7.2. Установление градуировочной характеристики.....	8
8. ОТБОР ПРОБ	10
9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ	11
10. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	11
11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ.....	12
12. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.....	12
<i>Приложение</i>	
Устранение мешающих влияний	15
СВИДЕТЕЛЬСТВО об аттестации методики (метода) измерений	16
Бюджет неопределенности измерений	18

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации фосфат-ионов в пробах питьевой и природных вод в диапазоне от 0,10 до 3,5 мг/дм³. Методика предусматривает использование комплектующих и реактивов в составе переносного тест-комплекта «Ортофосфаты» (ТУ 2643-600-82182574-08) и предназначена для применения, как в полевых, так и в лабораторных условиях.

ПДК ортофосфатов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 3,5 мг/дм³.

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Относительная расширенная неопределенность измерений по данной методике (при коэффициенте охвата $k = 2$) составляет 20 %.

Примечание. Указанная неопределенность соответствует границам относительной погрешности ± 20 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод определения фосфат-ионов соответствует ПНД Ф 14.1:2.112-97 и основан на взаимодействии фосфат-ионов в кислой среде с молибдатом аммония и образованием фосфорно-молибденовой гетерополиокислоты, которую восстанавливают аскорбиновой кислотой в присутствии калия сурьмяновиннокислого до фосфорно-молибденового комплекса, окрашенного в голубой цвет. Интенсивность окрашивания, измеряемая при длине волны 700 нм, пропорциональна концентрации фосфат-ионов в анализируемой пробе.

Если массовая концентрация фосфат-ионов в анализируемой пробе превышает 1,0 мг/дм³, то необходимо произвести разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация фосфат-ионов была в диапазоне от 0,10 до 1,0 мг/дм³. При вычислении результата анализа в этом случае необходимо учитывать коэффициент разбавления.

Определению мешают сероводород и сульфиды в концентрациях более 3 мг/дм³, хроматы — более 2 мг/дм³, железо — более

1 мг/дм³. Если содержание этих компонентов превышает указанные пределы, их влияние устраняют, как описано в Приложении. Мешающее влияние нитритов устраняют прибавлением сульфаминовой кислоты в смешанный реактив (см. п. 7.1.6).

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений

Фотометр типа «Эксперт-003», ТУ4215-007-52722949-06, или фотоэлектроколориметр другого типа (например, «Экотест-2020») или спектрофотометр, позволяющий измерять оптическую плотность растворов при длине волны 700 нм; кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

Весы лабораторные ВЛР-200 или аналогичные с наибольшим пределом взвешивания 200 г и допускаемой погрешностью взвешивания в пределах $\pm 0,25$ мг (до 25 г).

Весы лабораторные Adveturer или аналогичные с наибольшим пределом взвешивания 1000 г и допускаемой погрешностью взвешивания 0,02 г.

Колбы мерные 2–50–2, 2–100–2, 2–250–2 по ГОСТ 1770.

Пипетки градуированные 2–1–2–1, 2–1–1–2, 2–2–2–5, 2–2–2–10 по ГОСТ 29227.

Цилиндры 3–25, 3–50, 3–100, 3–250 по ГОСТ 1770.

Стандартный образец состава водного раствора фосфат-ионов, например, ГСО 7748-99 с номинальным значением массовой концентрации фосфат-ионов 1,0 г/дм³.

Примечание. Указанные средства измерений необходимы для приготовления растворов и установления градуировочной характеристики в условиях лаборатории.

3.2. Вспомогательные устройства

Воронки стеклянные лабораторные В-36-80 ХС по ГОСТ 25336.

Колбы конические с шлифованными пробками Кн-1-250-29/32 ТС, Кн-1-500-29/32 ТС по ГОСТ 25336.

3.3. Материалы и реактивы

Серная кислота, оск по ГОСТ 14262.

Аммония молибдат, чда по ГОСТ 3765.

Аскорбиновая кислота по ГОСТ 4815.

Калий фосфорнокислый однозамещенный, хч по ГОСТ 4198.

Калий сурьмяновиннокислый, ч по ТУ 6-09-803-86.

Калий марганцовокислый, чда по ГОСТ 20490.

Сульфаминовая кислота, хч по ТУ 6-09-2437-79

Комплексон III по ТУ 6-09-32391.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Фильтры обеззоленные «синяя лента», «белая лента» по ТУ 6-09-1678.

Примечание. Все необходимые растворы входят в состав тест-комплекта «Орто-фосфаты». Указанные реактивы необходимы в случае самостоятельного приготовления растворов в условиях лаборатории.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений соблюдают следующие требования.

К работе допускаются лица не моложе 18 лет, обученные для проведения данного вида работ и прошедшие инструктаж по правилам техники безопасности.

Оператор должен соблюдать меры предосторожности при работе с химическими реактивами (ГОСТ 12.1.007-76), требования пожарной безопасности (ГОСТ 12.1.004-91). Он должен быть ознакомлен со специфическими свойствами и действием на организм человека вредных веществ (концентрированная серная кислота), применяемых в данной МВИ.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Измерения выполняются лаборантом, имеющим опыт работы в области аналитической химии (фотоколориметрии), прошедшим проверку знаний по технике безопасности, пожарной безопасности и промышленной санитарии и сдавшим экзамен на право допуска к самостоятельной работе.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие условия:

- температура воздуха от 10 °С до 35 °С;
- атмосферное давление от 630 до 800 мм рт. ст.;
- относительная влажность воздуха – в соответствии с Руководством по эксплуатации применяемого фотометра.

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- приготовление растворов;
- подготовка средств измерений;
- установление градуировочной характеристики.

Примечания:

1. Вспомогательные растворы входят в состав тест-комплекта «Ортофосфаты». При необходимости эти растворы готовят самостоятельно, в условиях лаборатории, следуя пп. 7.1.1–7.1.7.

2. Установление градуировочной характеристики (п. 7.2) проводят в условиях лаборатории.

7.1. Приготовление растворов

7.1.1. Приготовление раствора молибдата аммония

(3,0 ± 0,1) г молибдата аммония помещают в мерную колбу на 100 см³, растворяют, и доводят до метки дистиллированной водой. Если соль не растворяется, оставляют раствор до следующего дня. В случае появления мути раствор следует отфильтровать через бумажный фильтр «синяя лента». Раствор хранят в темной стеклянке.

7.1.2. Приготовление раствора аскорбиновой кислоты

(2,16 ± 0,1) г аскорбиновой кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Раствор используют в день приготовления.

7.1.3. Приготовление раствора сурьмяновиннокислого калия

(0,17 ± 0,01) г калия сурьмяновиннокислого помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³ и растворяют в небольшом количе-

стве дистиллированной воды, доводят объем до 250 см³ дистиллированной водой. Раствор хранят в темной склянке.

7.1.4. Приготовление раствора серной кислоты

70 см³ концентрированной серной кислоты осторожно при перемешивании приливают к 430 см³ дистиллированной воды, помещенной в термостойкий стакан (**Техника безопасности!**). После охлаждения раствор хранят в герметично закрытой склянке.

7.1.5. Приготовление 10% раствора сульфаминовой кислоты

(10,0 ± 0,1) г сульфаминовой кислоты растворяют в 90 см³ дистиллированной воды.

7.1.6. Приготовление смешанного реактива

В колбе с притертой пробкой смешивают 130 см³ раствора серной кислоты (п. 7.1.4), 50 см³ раствора молибдата аммония (п. 7.1.1), 50 см³ раствора аскорбиновой кислоты (п. 7.1.2), 25 см³ раствора калия сурьмяновиннокислого (п. 7.1.3) и 10 см³ 10 % раствора сульфаминовой кислоты. Смешанный реактив готовят непосредственно перед использованием.

7.1.7. Приготовление стандартных растворов

7.1.7.1. Приготовление основного стандартного раствора

Вариант 1. Приготовление основного стандартного раствора из ГСО 7748-99.

5,0 см³ стандартного раствора с массовой концентрацией фосфат-ионов 1,0 г/дм³ из ампулы с помощью пипетки помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

1 см³ раствора содержит 0,10 мг фосфат-ионов.

Срок хранения раствора — 1 месяц.

Вариант 2. Приготовление основного стандартного раствора из калия фосфорнокислого однозамещенного.

Навеску (0,1433 ± 0,0003) г калия фосфорнокислого однозамещенного, взвешенную на аналитических весах, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют в 200–300 см³ дистиллированной воды и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

1 см³ раствора содержит 0,10 мг фосфат-ионов.

Срок хранения раствора — 1 месяц.

7.1.7.2. Приготовление рабочего стандартного раствора № 1

Рабочий стандартный раствор №1 готовят в день проведения анализа. 10,0 см³ основного стандартного раствора (п. 7.1.7.1) с помощью пипетки помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

В 1 см³ раствора содержится 0,010 мг фосфат-ионов.

Срок хранения раствора — 1 сутки.

7.1.7.3. Приготовление рабочего стандартного раствора № 2

Рабочий стандартный раствор №2 готовят в день проведения анализа. 10,0 см³ рабочего раствора №1 (п. 7.1.7.2) с помощью пипетки помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

В 1 см³ раствора содержится 0,0010 мг фосфат-ионов.

Срок хранения раствора — 1 сутки.

7.2. Установление градуировочной характеристики

7.2.1. Готовят серию градуировочных растворов. В ряд мерных колб вместимостью 50 см³ с помощью пипеток вместимостью 2, 5 и 10 см³ вносят определенный объем рабочего стандартного раствора согласно таблице 1.

Таблица 1

	Номер градуировочного раствора <i>i</i>					
	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего стандартного раствора №1 (п. 7.1.7.2), см ³	-	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Объем рабочего стандартного раствора №2 (п. 7.1.7.3), см ³	5,0	-	-	-	-	-
Дистиллированная вода, см ³	до 50					
Масса фосфат-ионов в растворе, мкг	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0
Массовая концентрация фосфат-ионов в растворе, мг/дм ³	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00

Колбы закрывают пробками и тщательно перемешивают растворы.

7.2.2. С помощью мерной пипетки в ряд склянок из тест-комплекта помещают по 10,0 см³ каждого градуировочного раствора. В каждую склянку добавляют 1,0 см³ смешанного реактива (п. 7.1.6), перемешивают, через 2 мин добавляют 3 капли раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают.

Выдерживают растворы в склянках 15 мин для полного развития окраски. Измеряют оптическую плотность растворов на фотокolorиметре в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны $\lambda = 700$ нм относительно холостой пробы.

Для приготовления холостой пробы в склянку вносят 10,0 см³ дистиллированной воды, добавляют 1,0 см³ смешанного реактива, перемешивают, добавляют 3 капли раствора аскорбиновой кислоты (п. 7.1.2), перемешивают, выдерживают 15 мин перед фотометрированием.

Операции по п. 7.2.2 повторяют дважды, получают два значения оптической плотности и вычисляют среднее.

7.2.3. Всего готовят и обрабатывают три серии градуировочных растворов (желательно, в разные дни), каждая серия включает холостую пробу и шесть растворов с массовой концентрацией фосфат-ионов в диапазоне от 0,10 до 1,0 мг/дм³ (табл. 1).

7.2.4. Полученные значения оптической плотности используют для установления градуировочной характеристики, предварительно проверив их приемлемость. Для каждого i -го градуировочного раствора сравнивают максимальное и минимальное значения оптической плотности, полученные в трех сериях растворов, проверяя выполнение условия:

$$\frac{D_{i\max} - D_{i\min}}{D_{i\text{cp}}} \cdot 100 \leq Q_D \quad (1)$$

где $D_{i\max}$ — максимальное значение оптической плотности i -го градуировочного раствора;

$D_{i\min}$ — минимальное значение оптической плотности i -го градуировочного раствора;

$D_{i\text{cp}}$ — среднее значение оптической плотности i -го градуировочного раствора;

Q_D — норматив контроля ($P = 0,95$), равный:

— 20 % для растворов 1–2;

— 10 % для растворов 3–6.

При несоблюдении условия (1) для градуировочного раствора i заново готовят раствор заданной концентрации по Табл. 1 и, следуя пп. 7.2.2 и 7.2.3, получают три новых значения оптической плотности D_i , проверяя их приемлемость.

7.2.5. Градуировочную характеристику аппроксимируют линейной зависимостью

$$D = aC + b, \quad (2)$$

где D — оптическая плотность раствора;

C — массовая концентрация фосфат-ионов в растворе, мг/дм³;

a и b — градуировочные коэффициенты, определяемые по значениям C (последняя строка в табл.1) и экспериментальным значениям D .

Коэффициенты a и b рассчитывают с помощью программы Excel или иной подходящей компьютерной программы обработки данных, реализующей метод наименьших квадратов. Для каждого i -го градуировочного раствора вводят значения концентрации — последняя строка в Табл. 1 — и соответствующие значения оптических плотностей в трех сериях растворов.

7.2.6. Проводят проверку приемлемости градуировочной характеристики путем ее визуального анализа и оценки остаточного стандартного отклонения с помощью программы обработки данных. Градуировочную характеристику считают приемлемой, если выполняется условие

$$s_0 \leq S, \quad (3)$$

где s_0 — остаточное стандартное отклонение;

$S = 0,004$ — норматив ($P = 0,95$).

7.2.7. Градуировочную зависимость устанавливают заново после ремонта фотоколориметра, при смене партий реактивов, после длительных перерывов в работе, а также после неудовлетворительных результатов контроля по п. 11.1.

8. ОТБОР ПРОБ

8.1. Отбор проб воды проводят с учетом требований ГОСТ Р 51592.

8.2. Пробы воды отбирают в чистые стеклянные или полиэтиленовые бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой,

с плотно закрывающимися пробками, обеспечивающими герметичность. Объем отобранной пробы должен быть не менее 100 см³.

8.3. Пробы анализируют в день отбора, а если такой возможности нет, то пробу консервируют добавлением 2–4 см³ хлороформа на 1,0 дм³ воды и хранят не более 3 суток при температуре (3–5) °С.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Это сокращённая (ознакомительная) версия.

Полную версию методики можно приобрести на официальном сайте группы компаний «Крисмас»:

https://christmas-plus.ru/catalog/dokumentatsiya/metodiki_izmereniy/metodiki_izmereniy_zao_krismas_/

За дополнительной информацией обращайтесь:

+7 (800) 302-92-25 (звонок по России бесплатный)

+7 (812) 575-54-07

+7 (812) 575-50-81

+7 (812) 575-55-43

+7 (812) 575-57-91

E-mail: info@christmas-plus.ru

10. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. Массовую концентрацию фосфат-ионов C , мг/дм³, для каждого из двух параллельных определений вычисляют по формуле

$$C = \frac{D-b}{a}, \quad (4)$$

где D — оптическая плотность раствора (п. 9.1);

a и b — градуировочные коэффициенты, (п. 7.2.4);

Примечание — Вычисления проводят с помощью программного обеспечения, прилагаемого к фотометру «Эксперт-003».

10.2. Если концентрация фосфат-ионов, вычисленная по уравнению (4), превышает 1,0 мг/дм³, пробу разбавляют так, чтобы концентрация была в диапазоне от 0,10 до 1,0 мг/дм³, и вновь выполняют операции по пп. 9.1, 9.2 и 10.1. Разбавление выполняют с помощью пипетки в мерной колбе вместимостью 50 см³ и фиксируют коэффициент разбавления.

10.3. Проверяют приемлемость результатов параллельных определений, проверяя выполнение условия

$$\frac{|C_1 - C_2|}{C_{cp}} \times 100 \leq r, \quad (5)$$

где C_1 и C_2 — результаты первого и второго определений, мг/дм³;
 C_{cp} — среднее значение, мг/дм³

r — норматив контроля ($P = 0,95$), равный:

— 8 % в диапазоне от 0,10 до 1,0 мг/дм³;

— 3 % в диапазоне св. 1,0 до 3,5 мг/дм³.

При невыполнении условия (5) операции по пп. 9.1, 9.2 повторяют. При выполнении условия (5) переходят к п. 11.1.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Результаты измерений в полном формате представляют в виде

$$(C_{cp} \pm U) \text{ мг/дм}^3, \quad (6)$$

где неопределенность измерений $U = 0,20 C_{cp}$ зависит от найденного значения массовой концентрации фосфат-ионов.

В том случае, если пробу воды разбавляли (см. п. 10.2), результат измерений равен kC_{cp} , а неопределенность результата $U = 0,20 kC_{cp}$, где k — коэффициент разбавления.

11.2 Результаты измерений округляют по следующим правилам:

— до двух цифр после запятой в диапазоне от 0,10 до 1,0 мг/дм³;

— до одной цифры после запятой в диапазоне св. 1,0 до 3,5 мг/дм³.

12. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. Контроль градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику проверяют не реже 1 раза в квартал.

Образцами для контроля являются два раствора — с массовой концентрацией фосфат-ионов 0,20 и 1,0 мг/дм³ (растворы 2 и 6 в табл. 1), соответственно. Контрольные растворы готовят аналогично градуировочным в соответствии с п. 7.2.1.

Выполняют операции по п. 9.1, 9.2, 10.1, 10.2 и находят массовую концентрацию фосфат-ионов в каждом из контрольных растворов.

Результат контроля считают положительным, если выполняется условие

$$\frac{|C_n - C_{пр}|}{C_{пр}} \times 100 \leq K_{ГХ}, \quad (7)$$

где: C_n — массовая концентрация фосфат-ионов в контрольном растворе — найденное значение, мг/дм³;

$C_{пр}$ — массовая концентрация фосфат-ионов в контрольном растворе — приписанное (табличное) значение, равное, соответственно, 0,2 и 1,0 мг/дм³;

$K_{ГХ}$ — норматив контроля, равный:

— 10 % для раствора 2 и

— 5 % для раствора 6.

При невыполнении условия (7) градуировочную характеристику устанавливают заново.

12.2. Контроль правильности измерений методом добавок

Контроль проводят с целью оценки пригодности методики для анализа ранее неисследованных типов вод, а также при возникновении сомнения в результатах анализа ввиду возможного наличия в пробе мешающих компонентов.

Пробу воды, поступившую на анализ, с содержанием фосфат-ионов не менее 0,1 мг/дм³ делят на две части. Одну часть анализируют в соответствии с методикой и получают результат анализа $C_{пр}$. Во вторую часть вводят добавку — определенный объем стандартного раствора с массовой концентрацией фосфат-ионов 10 мкг/см³.

В мерную колбу вместимостью 50 см³ с помощью пипетки вносят определенный объем (V_d) стандартного раствора № 1 (п. 7.1.7.2) и доводят объем пробой воды до метки. Объем добавки (V_d) должен быть таким, чтобы массовая концентрация фосфат-ионов в исходной пробе примерно удвоилась.

Пробу с добавкой анализируют в соответствии с методикой и получают результат $C_{пр+д}$. Анализ исходной пробы и пробы с добавкой проводит один и тот же оператор в сходных условиях.

Результат проверки считают положительным, если

$$|C_{\text{пр+д}} - C_{\text{пр}} - C_{\text{д}}| \leq K, \quad (8)$$

где $C_{\text{пр+д}}$ — результат анализа пробы с добавкой, мг/дм³;
 $C_{\text{пр}}$ — результат анализа исходной пробы, мг/дм³;
 $C_{\text{д}} = \frac{V_{\text{д}} \times 10}{50}$ — изменение массовой концентрации фосфат-ионов в пробе воды, вызванное внесением добавки, мг/дм³; в этой формуле: $V_{\text{д}}$ — объем добавки, см³; 50 — объем мерной колбы, см³;
 K — норматив, значение которого вычисляют по формуле

$$K = 0,20 \sqrt{(C_{\text{пр}})^2 + (C_{\text{пр+д}})^2} \quad (9)$$

Устранение мешающих влияний

1. Сильнокислые и сильнощелочные пробы предварительно нейтрализуют, используя индикаторную бумагу, до pH 6–7.

2. Определению мешают сероводород и сульфиды в концентрациях, превышающих $3 \text{ мг/дм}^3 \text{ S}^{2-}$. Мешающее влияние устраняют, прибавляя несколько миллиграммов калия марганцовокислого на 100 см^3 пробы и встряхивая 1–2 мин, раствор должен оставаться розовым. После этого прибавление реактивов проводят в обратном порядке: сначала приливают раствор аскорбиновой кислоты, перемешивают, затем прибавляют смешанный реактив.

3. Определению мешают хроматы в концентрациях, превышающих $2 \text{ мг/дм}^3 \text{ CrO}_4^{2-}$. Мешающее влияние устраняют прибавлением реактивов в обратном порядке (см. п. 2 приложения).

4. Определению мешает железо (III) в концентрации, превышающей 1 мг/дм^3 . Мешающее влияние устраняют, вводя эквивалентное количество комплексона III.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

FEDERAL STATE
UNITARY ENTERPRISE
"D.I.MENDELEYEV INSTITUTE
FOR METROLOGY"
(VNIIM)



ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ
им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА"

19, Moskovsky pr.,
St. Petersburg,
190005, Russia

Fax: 7 (812) 713-01-14
Phone: 7 (812) 251-76-01
e-mail: info@vniim.ru
http://www.vniim.ru

190005, Россия,
г. Санкт-Петербург
Московский пр., 19

Факс: 7 (812) 713-01-14
Телефон: 7 (812) 251-76-01
e-mail: info@vniim.ru
http://www.vniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО CERTIFICATE

об аттестации методики (метода) измерений

№ 108/242-(01.00250-2008)-2011

Методика измерений массовой концентрации фосфат-ионов в пробах питьевой и природных вод, разработанная ЗАО "Крисмас+" (191180, С.-Петербург, наб. Фонтанки, 102) и регламентированная в документе МВИ-05-240-10 "Методика измерений массовой концентрации фосфат-ионов в пробах питьевой и природных вод фотометрическим методом на основе тест-комплекта "Ортофосфаты", Санкт-Петербург, 2010 (9 стр.), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований, проведенных при разработке методики, а также теоретических исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства: 24 февраля 2011 г.

Заместитель директора
по научной работе и инновациям



МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Диапазон измерений массовой концентрации фосфат-ионов в пробах питьевой и природных вод от 0,10 до 3,5 мг/дм³.

Относительная расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата $k = 2$) составляет 20 %.

Примечания:

1. Указанная неопределенность соответствует границам относительной погрешности ± 20 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.
2. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении к свидетельству.
3. Метрологические характеристики методики соответствуют требованиям ГОСТ 27384-2002 "Вола. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств" в отношении питьевой и природных вод.

НОРМАТИВЫ

Наименование операции	№ пункта в документе на методику	Контролируемая характеристика	Норматив
Проверка приемлемости значений оптической плотности растворов в трех сериях измерений при установлении градуировочной характеристики	7.2.3	Размах значений оптической плотности в ряду из трех значений, отнесенный к среднему арифметическому	$Q_D = 20$ % для растворов 1 – 2 $Q_D = 8$ % для растворов 3 – 6 ($P = 0,95$)
Проверка приемлемости результатов параллельных определений	10.3	Модуль разности результатов двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	$r = 8$ % в диапазоне от 0,10 до 1,0 мг/дм ³ и $r = 3$ % в диапазоне св. 1,0 мг/дм ³ ($P = 0,95$)
Контроль градуировочной характеристики	12.1	Модуль относительного отклонения найденного значения массовой концентрации фосфат-ионов в контрольном растворе от приписанного значения	$K_{IX} = 10$ % для раствора 2 и $K_{IX} = 5$ % для раствора 6
Контроль правильности измерений методом добавок (при оценке пригодности методики для анализа ранее неисследованных типов вод)	12.2	По формуле (8) в документе на методику	По формуле (9) в документе на методику

Ведущий специалист



Р. Л. Кадис

Руководитель научно-исследовательского отдела
государственных эталонов
в области физико-химических измерений



А. А. Конопелько

**Бюджет неопределенности измерений
массовой концентрации фосфат-ионов в пробах питьевой и природных вод
фотометрическим методом на основе тест-комплекта "Ортофосфаты"**

Источник неопределенности	Относительная стандартная неопределенность %
1. Градуировка	
- использование номинального значения ГСО ¹	2,9
- приготовление основного стандартного раствора фосфат-ионов ²	0,3
- приготовление стандартных растворов № 1 и № 2	0,3
- приготовление серии растворов при градуировке	0,8
- линейная аппроксимация ГХ ³	7,5
2. Прецизионность результатов измерений (варьируемый фактор – оператор) ⁴ :	
от 0,10 до 1,0 мг/дм ³ ;	4,6
св. 1,0 до 3,5 мг/дм ³	2,2
3. Разбавление пробы	
от 0,10 до 1,0 мг/дм ³ ;	-
св. 1,0 до 3,5 мг/дм ³	0,4
4. Температура окружающего воздуха ⁵	0,2
Относительная суммарная стандартная неопределенность u	
от 0,10 до 1,0 мг/дм ³	9,3
св. 1,0 до 3,5 мг/дм ³	8,4
Относительная расширенная неопределенность U ($k = 2$), %	
от 0,10 до 1,0 мг/дм ³ ;	18,6
св. 1,0 до 3,5 мг/дм ³	16,8
принято для всего диапазона	20

Примечания:

- Оценка неопределенности получена исходя из диапазона аттестованных значений ГСО 7748-99 от 0,95 до 1,05 мг/см³.
- При приготовлении основного стандартного раствора фосфатов из реактива (калия фосфорнокислого однозамещенного) оценка неопределенности составляет 0,2 %.
- Неопределенность (в величине концентрации) вычислена по отношению к нижней границе диапазона измерений по данным градуировочного эксперимента, состоящего в измерении оптической плотности трех серий градуировочных растворов, приготовленных в разные дни.

4. Найдено по результатам анализа проб воды, выполненного двумя операторами в двух лабораториях (ХАЦ "Арбитраж" и ПЛК ЗАО "Крисмас+"). Эксперимент проведен в ноябре-декабре 2010 г., общее число проб – 27.

5. Вычислено по формуле $u_t = \frac{\alpha \Delta_t}{2\sqrt{3}}$ в предположении прямоугольного распределения

значений температуры в диапазоне от 10 °С до 35 °С,

где: u_t - относительная стандартная неопределенность, связанная с изменением температуры растворов;

$\alpha = 2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ - коэффициент объемного расширения воды и разбавленных водных растворов;

$\Delta_t = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$ - диапазон значений температуры.

Ведущий специалист



Р.Л. Кадис

