
**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ	РД 52.10.738– 2023
-----------------------------	-----------------------------------

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФОСФАТНОГО ФОСФОРА
В МОРСКОЙ ВОДЕ**
Методика измерений фотометрическим методом

Москва
2023

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Государственный океанографический институт имени Н.Н.Зубова» (ФГБУ «ГОИН»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ И.В. Архипова, канд. геогр. наук (руководитель и ответственный исполнитель разработки), И.С. Матвеева, канд. хим. наук

3 СОГЛАСОВАН:

- с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 10.10.2023;

- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 15.08.2023 г.

4 УТВЕРЖДЕН и ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 12.10.2023 № 495

5 АТТЕСТОВАНА Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»)

Свидетельство об аттестации методики измерений № 103-214/RA.RU.311787/2022 от 14.06.2022 г., регистрационный код по Федеральному реестру ФР.1.31.2022.43386

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации Росгидромета ФГБУ «НПО «Тайфун» 11.10.2023

ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА

РД 52.10.738–2023

7 ВЗАМЕН РД 52.10.738–2010 «Массовая концентрация фосфатов в морских водах. Методика измерений фотометрическим методом»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2034 год.

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

Содержание

1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки.....	1
3	Требования к показателям точности измерений	4
4	Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам и материалам	5
4.1	Средства измерений, вспомогательные устройства	5
4.2	Реактивы и материалы	7
5	Метод измерений	8
6	Требования безопасности, охраны окружающей среды	8
7	Требования к квалификации операторов	9
8	Требования к условиям измерений.....	9
9	Подготовка к выполнению измерений	9
9.1	Отбор и хранение проб	9
9.2	Подготовка посуды	10
9.3	Приготовление растворов.....	10
9.4	Приготовление градуировочных растворов	12
9.5	Установление градуировочной зависимости	13
9.6	Контроль стабильности градуировочной характеристики	14
10	Порядок выполнения измерений.....	15
11	Обработка результатов измерений.....	17
12	Оформление результатов измерений	18
13	Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	19
13.1	Общие положения	19
13.2	Алгоритм оперативного контроля повторяемости	20
13.3	Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок	20
14	Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости.....	22

Библиография..... 23

Введение

Фосфор – важнейший биогенный элемент, необходимый для жизнедеятельности всех организмов в водных объектах. Соединения фосфора присутствуют в клетках всех видов организмов. Фосфор относится к числу физиологически важных элементов, необходимых водорослям для построения клетки. Его содержание в морских водах является определяющим фактором их продуктивности. В ряде случаев чрезмерно высокие концентрации фосфора в морской воде могут служить показателем их загрязнённости коммунально-бытовыми сточными водами.

В морских водах соединения фосфора, как минеральные, так и органические могут присутствовать в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. В растворенном состоянии неорганические соединения фосфатов (фосфор минеральный) в основном представлены солями ортофосфорной кислоты (ортофосфатами), а также полифосфатами. Основной формой неорганического фосфора при значениях pH больше 6,5 является ион HPO_4^{2-} [1].

При изучении баланса соединений фосфора в морской воде, как правило, анализируют фильтрованную пробу и определяют растворенные формы. При анализе нефитрированных проб определяют суммарное содержание растворенных и взвешенных соединений фосфора минерального.

Концентрации соединений фосфора в морской воде меняются в широких пределах. Межсезонная изменчивость в поверхностном слое может быть выражена достаточно четко. Зимой наблюдается максимальное содержание фосфатов, весной концентрации резко падают и к концу летнего сезона содержание фосфатов достигает минимума. С глубиной часто отмечается увеличение содержания растворенного неорганического фосфора и изменение соотношения между неорганическими и органическими формами.

РД 52.10.738–2023

В основу настоящей методики положен модифицированный метод Морфи и Райли с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя [2], [3]. Из форм неорганического фосфора, существующих в морской воде, данным методом можно определить лишь фосфор, входящий в состав солей ортофосфорной кислоты [4] .

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФОСФАТНОГО ФОСФОРА В МОРСКОЙ ВОДЕ Методика измерений фотометрическим методом

Дата введения – 2024–04–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации фосфатного фосфора в пробах морских вод и водах морских устьев рек фотометрическим методом в диапазоне от 5,0 до 200,0 мкг/дм³.

Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за состоянием и загрязнением морских вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы нормативные ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.004–91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.019–2017 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

РД 52.10.738–2023

ГОСТ 12.4.009–83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021–75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 17.1.3.08–82 Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества морских вод

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118–77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3765–78 Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия

ГОСТ 4198–75 Реактивы. Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия

ГОСТ 4204–77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4328–77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 20015–88 Хлороформ. Технические условия

ГОСТ 20490–75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28498–90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические условия. Методы испытаний

ГОСТ 29169–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ OIML R 76-1–2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 58144–2018 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ Р 59024–2020 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р ИСО 5725-1 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-6 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

МИ 2881–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

РМГ 60–2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

П р и м е ч а н и е – При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных нормативных документов:

- стандартов – в информационной системе общего пользования – на официальном сайте федерального органа исполнительной власти в сфере

РД 52.10.738–2023

стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год;

- нормативных документов по метрологии – по ежегодно издаваемому «Перечню нормативных документов в области метрологии», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года.

Если ссылочный нормативный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться заменённым (изменённым) нормативным документом. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать версию этого документа с указанными выше годом утверждения (принятия). Если ссылочный нормативный документ отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью $P=0,95$ не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений массовой концентрации фосфатного фосфора, X, мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , мкг/дм ³	Предел повторяемости (P=0,95), r, мкг/дм ³	Предел воспроизводимости (P=0,95), R, мкг/дм ³	Показатель точности (границы абсолютной погрешности), $\pm\Delta$, мкг/дм ³
От 5,0 до 200,0 включ.	$0,002 \cdot X + 0,18$	$0,007 \cdot X + 0,63$	$0,006 \cdot X + 0,50$	$0,02 \cdot X + 1,75$	$0,02 \cdot X + 1,27$

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

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Фотометр или спектрофотометр универсальный любого типа (КФК-3, ПЭ-5300, ПЭ-5400, Unico 1201 и др.) с пределом допускаемой абсолютной погрешности при измерении спектральных коэффициентов направленного пропускания $\pm 1,0$ %, с кюветами 50 мм.

4.1.2 Весы неавтоматического действия высокого (II) класса точности, значением поверочного деления при измерениях $e = 0,001$ г по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1.

4.1.3 Термометр жидкостный стеклянный с ценой деления $0,1$ °С и пределом допускаемой погрешности $\pm 0,2$ °С по ГОСТ 28498.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава водных растворов фосфат-ионов ГСО 7260-96 (далее ГСО) или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более ± 1 %.

РД 52.10.738–2023

4.1.5 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770, вместимостью: 50 см³ – 11 шт., 100 см³ – 2 шт.

4.1.6 Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336, вместимостью: 100 см³ – 20 шт., 250 см³ – 1 шт., 1000 см³ – 1 шт.

4.1.7 Пипетки градуированные 2-го класса точности типа 1 или 3 исполнения 1 или 2 по ГОСТ 29227, вместимостью: 1 см³ – 2 шт., 2 см³ – 2 шт., 5 см³ – 3 шт., 10 см³ – 2 шт.

4.1.8 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169, вместимостью: 5 см³ – 1 шт., 10 см³ – 1 шт., 20 см³ – 1 шт., 25 см³ – 1 шт., 50 см³ – 1 шт.

4.1.9 Цилиндры мерные 2-го класса точности исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770, вместимостью: 50 см³ – 2 шт., 100 см³ – 2 шт., 250 см³ – 2 шт., 500 см³ – 1 шт.

4.1.10 Стаканы типа В исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336 вместимостью: 100 см³ – 1 шт., 250 см³ – 1 шт., 400 см³ – 1 шт., 600 см³ – 1 шт., 1000 см³ – 1 шт.

4.1.11 Стаканчики для взвешивания тип СВ–19/9 или СВ-24/10 – 2 шт. по ГОСТ 25336.

4.1.12 Воронки лабораторные типа В диаметром 75 мм – 5 шт. по ГОСТ 25336.

4.1.13 Посуда стеклянная (в том числе из темного стекла) для хранения проб, растворов и реактивов вместимостью от 100 до 1000 см³.

4.1.14 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб, растворов и реактивов вместимостью от 200 до 1000 см³.

4.1.15 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.16 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров любого типа (наличие при

необходимости, например, при определении растворенных форм фосфатов).

4.1.17 Холодильник бытовой.

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Аммоний молибденовокислый (молибдат аммония), по ГОСТ 3765, ч.д.а.

4.2.2 Калий сурьмяновиннокислый (антимонилтартрат калия) по [5], ч.д.а., допустимо ч.

4.2.3 Кислота аскорбиновая по [6], ч.д.а.

4.2.4 Кислота серная по ГОСТ 4204, ч.д.а.

4.2.5 Кислота соляная по ГОСТ 3118, ч.д.а.

4.2.6 Натрия гидроокись (натрия гидроксид) по ГОСТ 4328, ч.д.а.

4.2.7 Хлороформ очищенный по ГОСТ 20015.

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

4.2.9 Калий фосфорнокислый однозамещенный (дигидрофосфат калия) по ГОСТ 4198, х.ч. (при отсутствии ГСО)

4.2.10 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

4.2.11 Фильтры бумажные, обеззоленные, «белая лента» и «синяя лента» по [7].

4.2.12 Мембраны «Владипор» типа мфас-ОС-2, 0,45 мкм по [8] (наличие при необходимости, например, при определении растворенных форм фосфатов).

П р и м е ч а н и е – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе

импортных, с характеристиками и квалификацией не хуже, чем у приведенных в 4.2.

5 Метод измерений

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

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений фосфатного фосфора в пробах морских вод следует соблюдать требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007 и правилами [9].

6.2 Помещение, в котором проводятся измерения, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией согласно ГОСТ 12.4.021, соответствовать требованиям пожарной безопасности согласно ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения согласно ГОСТ 12.4.009.

6.3 Безопасность при работе с электроустановками должна обеспечиваться согласно ГОСТ 12.1.019.

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

6.5 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с необходимым высшим или средним профессиональным образованием, со стажем работы в лаборатории не менее 6 мес и освоившие методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С22±5;
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более.....80;
- атмосферное давление, кПа (мм рт.ст.).....от 84,0 до 106,7
(от 630 до 800).

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.3.08, ГОСТ Р 59024. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 59024.

Пробу отбирают в стеклянную посуду после двукратного ополаскивания морской водой склянки и пробки. Анализ проб должен производиться не позднее 6 ч после отбора. Если анализ не может быть осуществлен в течение этого времени, пробу консервируют, добавляя 1 см³ хлороформа на 200 см³ воды, и хранят в холодильнике не более 3 суток.

Более длительное хранение возможно при замораживании пробы в полиэтиленовой посуде.

При определении растворенных форм фосфатов, пробы следует профильтровать не позже, чем через 4 ч после отбора. Пробы воды фильтруют через фильтр «синяя лента» или через мембранный фильтр, используя фильтровальное устройство любого типа.

9.2 Подготовка посуды

Посуду, используемую для определения фосфатного фосфора, 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 гидроксида натрия.

Использовать посуду для других определений не рекомендуется.

9.3 Приготовление растворов

9.3.1 Раствор молибдата аммония

Раствор молибдата аммония готовят растворением молибдата аммония массой $(15,00 \pm 0,01)$ г в дистиллированной воде объемом (500 ± 5) см³. Для ускорения процесса растворения допускается нагревание раствора до температуры $(35 \pm 0,2)$ °С. Если соль не растворяется, оставляют раствор до следующего дня. Если раствор остается мутным, его фильтруют через фильтр «белая лента». Хранят раствор в темной склянке не более 1 мес.

9.3.2 Раствор серной кислоты с молярной концентрацией 2,5 моль/дм³

Раствор серной кислоты готовят в термостойком стакане вместимостью 600 см³ осторожно приливая (70±1) см³ концентрированной серной кислоты к (440±5) см³ дистиллированной воды. Остывший раствор переливают в склянку для хранения. Срок годности в плотно закрытой посуде не ограничен.

9.3.3 Раствор калия сурьмяновиннокислого (антимонилтартрат калия)

Раствор готовят растворением калия сурьмяновиннокислого массой (0,340±0,001) г в дистиллированной воде объемом (250±2) см³. Раствор хранят в темной стеклянной посуде до появления белого хлопьевидного осадка.

9.3.4 Раствор аскорбиновой кислоты

Раствор готовят растворением аскорбиновой кислоты массой (13,50±0,01) г в дистиллированной воде объемом (250±2) см³. Раствор устойчив в течение 2 нед. при хранении при комнатной температуре и до 1 мес при хранении в холодильнике.

9.3.5 Смешанный реактив

Смешанный реактив готовят в стакане вместимостью 400 см³, смешивая (100±1) см³ раствора молибдата аммония, (250±2) см³ раствора серной кислоты с молярной концентрацией 2,5 моль/дм³ и (50±1) см³ раствора калия сурьмяновиннокислого. Смесь тщательно перемешивают. Реактив устойчив в течение 3 мес при хранении в холодильнике.

9.3.6 Раствор соляной кислоты 5 %-ный

К (360 ± 5) см³ дистиллированной воды приливают (50 ± 1) см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Срок хранения в плотно закрытой посуде не ограничен.

9.3.7 Раствор гидроксида натрия 10 %-ный

Навеску гидроксида натрия массой $(25,00 \pm 0,01)$ г растворяют в (225 ± 2) см³ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде с плотно завинчивающейся пробкой.

9.4 Приготовление градуировочных растворов

9.4.1 Приготовление градуировочных растворов из ГСО

Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией фосфат-иона $0,500$ мг/см³ ($0,1631$ мг/см³ фосфатного фосфора).

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. Для приготовления градуировочного раствора № 1 отбирают $(3,10 \pm 0,05)$ см³ образца с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Доводят объем в колбе до метки свежеприготовленной дистиллированной водой и перемешивают.

Массовая концентрация фосфатного фосфора в градуировочном растворе № 1 составляет $10,11$ мг/дм³. Раствор № 1 хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 2 нед.

Если концентрация фосфат-ионов в ГСО не равна точно $0,500$ мг/см³, рассчитывают массовую концентрацию фосфатного фосфора в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 сухой пипеткой с одной меткой вместимостью 10 см³ отбирают (10,0±0,1) см³ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки свежеприготовленной дистиллированной водой.

Массовая концентрация фосфатного фосфора в градуировочном растворе № 2 составляет 1,011 мг/дм³. Раствор хранению не подлежит.

9.4.2 Приготовление градуировочных растворов из аттестованных растворов

При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочных растворов использовать аттестованные растворы, приготовленные из однозамещенного фосфата калия в соответствии с РМГ 60 и приложением А по [10].

9.5 Установление градуировочной зависимости

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 50 см³ градуированными пипетками вместимостью 1, 2, 5, 10 см³ вносят (0,25±0,01); (0,50±0,01); (1,00±0,05); (2,0±0,1); (3,0±0,1); (4,0±0,1); (6,0±0,1); (8,0±0,1); (10,0±0,1) см³ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией фосфатного фосфора 1,011 мг/дм³, доводят объём растворов до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовые концентрации фосфатного фосфора в полученных образцах равны соответственно 5,1; 10,1; 20,2; 40,4; 60,7; 80,9; 121,3; 161,8; 202,2 мкг/дм³.

Содержимое каждой мерной колбы полностью переносят в сухие конические колбы вместимостью 100 см³, прибавляют (4,0±0,1) см³ смешанного реактива и (1,00±0,05) см³ раствора

аскорбиновой кислоты. Растворы тщательно перемешивают и через 10 мин измеряют их оптическую плотность на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 882 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами - при 670-750 нм) относительно дистиллированной воды в кювете 5 см.

Одновременно с градуировочными образцами выполняют два параллельных определения фосфатного фосфора в холостой пробе, используя две аликвоты дистиллированной воды объемом 50,0 см³ с добавлением (4,0±0,1) см³ смешанного реактива и (1,00±0,05) см³ раствора аскорбиновой кислоты. Оптическую плотность холостой пробы измеряют в кювете 5 см и вычитают ее из оптической плотности градуировочных образцов.

Градуировочные зависимости оптической плотности от массовой концентрации фосфатного фосфора рассчитывают методом наименьших квадратов, используя программу Microsoft Excel или программное обеспечение прибора.

Градуировочные зависимости устанавливают при использовании новой партии реактивов молибдата аммония, антимолибдатов калия и аскорбиновой кислоты, а также при замене измерительного прибора, но не реже 1 раза в год.

9.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении нового раствора молибдата аммония. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 9.5 (не менее трех образцов для градуировочной зависимости).

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующего условия для всех используемых для контроля градуировочных образцов

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

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации фосфатного фосфора в образце, мкг/дм³;

C – приписанное значение массовой концентрации фосфатного фосфора в образце, мкг/дм³;

σ_R – показатель воспроизводимости для массовой концентрации фосфатного фосфора, мкг/дм³ (в соответствии с таблицей 1).

Если условие стабильности не выполняется для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия (1), выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочный образец вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость.

Разность между результатом измерения X и приписанным значением массовой концентрации C должна иметь как положительное, так и отрицательное значение. Если все значения имеют один знак, это свидетельствует о наличии систематической ошибки. В этом случае также требуется установить новую градуировочную зависимость.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Мерным цилиндром вместимостью 50 см³ отбирают две аликвоты фильтрованной пробы (при определении растворенных

РД 52.10.738–2023

форм фосфатов) или тщательно перемешанной нефильтрованной пробы (при определении суммарного содержания растворенных и взвешенных форм фосфатов) и наливают в чистые сухие колбы вместимостью 100 см³. В каждую колбу к исследуемой пробе прибавляют (4,0±0,1) см³ смешанного реактива и (1,00±0,05) см³ раствора аскорбиновой кислоты. Растворы тщательно перемешивают и через 10 мин измеряют их оптическую плотность на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 882 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами при длине волны от 670 до 750 нм) в кюветах 50 мм относительно дистиллированной воды. Окраска растворов устойчива не менее 3 ч.

Если измеренная оптическая плотность пробы превышает значение оптической плотности соответствующей максимальной массовой концентрации на установленной градуировочной характеристике, то проводят повторное определение после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой. Для этого пипеткой с одной отметкой вместимостью 5, 10, 20, 25 или 50 см³ отбирают аликвоту исходной пробы воды (V), помещают ее в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Аликвоту исходной пробы воды следует отбирать таким образом, чтобы кратность разбавления ($\eta = \frac{100}{V}$) обеспечивала массовую концентрацию фосфатного фосфора в пробе до 200,0 мкг/дм³.

Одновременно с пробами выполняют два параллельных определения фосфатного фосфора в холостой пробе, используя две аликвоты дистиллированной воды объемом (50±1) см³ с добавлением (4,0±0,1) см³ смешанного реактива и (1,00±0,05) см³ раствора аскорбиновой кислоты.

10.2 Если проба окрашена или мутная параллельно проводят определение собственной оптической плотности анализируемой пробы воды, в которую добавлен только смешанный реактив без добавления раствора аскорбиновой кислоты.

10.3 Для устранения влияния сероводорода и сульфидов при их массовой концентрации более 3 мг/дм^3 в пробу объемом $(200 \pm 2) \text{ см}^3$ постепенно добавляют, тщательно перемешивая, кристаллический перманганат калия до приобретения пробой устойчивой слабо розовой окраски. После этого избыток перманганата восстанавливают, добавляя по каплям до обесцвечивания раствор аскорбиновой кислоты (см. 9.3.4) разбавленный в 4 раза. 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 $(50 \pm 1) \text{ см}^3$ пробы в колбу и далее выполняют измерения в соответствии с 10.1.

10.4 При достаточно высоких массовых концентрациях фосфатного фосфора для устранения мешающих веществ пробу следует разводить дистиллированной водой в такой пропорции, при которой массовые концентрации мешающих веществ станут ниже указанных в 10.3.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Вычисляют значение оптической плотности A_x , соответствующее массовой концентрации фосфатного фосфора в пробе по формуле

$$A_x = A - A_1 - \bar{A}_2, \quad (2)$$

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

A_1 – значение оптической плотности пробы в которую добавлен только смешанный реактив по 10.2 (если её измерение не проводилось $A_1 = 0$);

\bar{A}_2 – среднее арифметическое значение оптической плотности холостой пробы.

11.2 Массовую концентрацию фосфатного фосфора X , мкг/дм³ в анализируемой пробе морской воды находят по формуле

$$X = X_{гр} \cdot \eta, \quad (3)$$

где $X_{гр}$ – массовая концентрация фосфатного фосфора, найденная по градуировочной зависимости согласно полученному значению оптической плотности A_x , мкг/дм³;

η – кратность разбавления по 10.1 ($\eta = 1$, если разбавление не проводилось).

12 Оформление результатов измерений

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

$$\bar{X} \pm \Delta, (P = 0,95), \quad (4)$$

где \bar{X} – среднее арифметическое значение двух результатов измерений X , удовлетворяющее условию повторяемости r , мкг/дм³;

$\pm\Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации фосфатного фосфора в соответствии с таблицей 1, мкг/дм³.

Абсолютные погрешности результатов измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр.

Числовые значения результатов измерений должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения абсолютных погрешностей результатов измерений.

Примечания

1 При необходимости представления результатов измерений в виде массовой концентрации фосфат-ионов значения массовой концентрации фосфатного фосфора и абсолютной погрешности результатов измерений умножают на коэффициент пересчета 3,066.

2 В случае, если результат измерений массовой концентрации фосфатов ниже границы диапазона измерений, в результате измерений указывают «менее 5,0 мкг/дм³».

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

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие 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 повторяемости и погрешности).

13.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также процедуры контроля стабильности результатов 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 проводят параллельные измерения в соответствии с разделом 10.

13.2.2 Результат контрольной процедуры r_k , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_k = |X_1 - X_2|, \quad (5)$$

где X_1 , X_2 – результаты измерений массовой концентрации фосфатного фосфора в пробе, мкг/дм³.

13.2.3 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r, \quad (6)$$

где r – предел повторяемости в соответствии с таблицей 1, мкг/дм³.

13.2.4 При невыполнении условия (6) процедуру измерения повторяют и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. В случае превышения предела повторяемости, поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725–6–2001 (раздел 5).

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.3.1 Контроль проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

13.3.2 Результат контрольной процедуры K_k , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_k = \bar{X}'' - \bar{X} - C, \quad (7)$$

где \bar{X}' – результат контрольного измерения массовой концентрации фосфатного фосфора в пробе с известной добавкой, мкг/дм³;

\bar{X} – результат контрольного измерения массовой концентрации фосфатного фосфора в рабочей пробе, мкг/дм³;

C_d – массовая концентрация добавки, мкг/дм³.

13.3.3 Норматив контроля погрешности K , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{\text{лх}'})^2 + (\Delta_{\text{лх}})^2}, \quad (8)$$

где $\Delta_{\text{лх}'}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации фосфатного фосфора в пробе с добавкой, мкг/дм³;

$\Delta_{\text{лх}}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации фосфатного фосфора в рабочей пробе, мкг/дм³.

13.3.4 Результат контрольной процедуры сравнивают с нормативом контроля. Если результат контрольной процедуры K_k удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (9)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

13.3.5 При невыполнении условия (9) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (9), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами двух единичных измерений, выполненных в двух лабораториях (в условиях воспроизводимости) согласно ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002 (пункт 3.18), не должно превышать значения предела воспроизводимости R , приведенного в таблице 1. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости R , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$R = 2,77 \cdot \sigma_R, \quad (10)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости, мкг/дм³ в соответствии с таблицей 1.

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

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Библиография

- [1] Алекин О.А. Основы гидрохимии. – Л., Гидрометеиздат, 1970
- [2] Murphy J. and Riley J. P. Modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. – *Analyt. Chim. Acta*, 1962, v. 27, №. 1
- [3] *Methods of seawater analysis/Grasshoff K. et al. (Eds.).* – Weinheim, Verlag Chemie, 1983
- [4] Руководство по методам химического анализа морских вод. – Л.: Гидрометеиздат, 1977
- [5] Технические условия ТУ 6-09-80–86 Калий сурьмяновиннокислый, 0,5-водный, чистый
- [6] Технические условия КОМП 2-723–15 Кислота аскорбиновая
- [7] Технические условия ТУ 6-09-1678–95 Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)
- [8] Технические условия ТУ 6-55-221-1029–89 Мембраны «Владипор» типа мфас-ОС
- [9] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. – Л.: Гидрометеиздат, 1983
- [10] Руководящий документ 52.24.382–2019 Массовая концентрация фосфатного фосфора в водах. Методика измерений фотометрическим методом

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

Лист регистрации изменений

Порядковый номер изменения	Номер страницы				Номер регистрации изменения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изм.	введения изм.

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
(Росстандарт)

РСТ | ВНИИМС

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы»
Регистрационный номер в реестре аккредитованных лиц № RA.RU.311787

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 103-214/RA.RU.311787/2022

Методика измерений массовой концентрации фосфатного фосфора
наименование измеряемой величины
в морской воде фотометрическим методом,
объект, метод
разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением
«Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова» (ФГБУ «ГОИН»)
(119034, г. Москва, Кропоткинский пер., д. 6)
и регламентированная в документе: «Массовая концентрация фосфатного фосфора
в морской воде. Методика измерений фотометрическим методом»,
утвержденном в 2022 г. и содержащем 31 стр.,
обозначение и наименование документа

аттестована в соответствии с приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 «Об утверждении Порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений, референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения», ГОСТ Р 8.563-2009 «ГСИ. Методики (методы) измерений»

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке методики измерений,
исследований методики измерений
теоретическое или экспериментальное исследование методики измерений, др. виды работ

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

Первый заместитель директора по науке

Ф.В. Бульгин

Начальник отдела 103

Б.М. Пашаев

«14» июня 2022 г.

003786

Результаты метрологической аттестации

1. Значения приписанных характеристик погрешности

Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости, точности, пределов повторяемости и воспроизводимости методики измерений представлены в таблице.

Диапазон измерений массовой концентрации фосфатного фосфора,	Показатель повторяемости (средне-квадратическое отклонение повторяемости),	Показатель воспроизводимости (средне-квадратическое отклонение воспроизводимости),	Предел повторяемости (P=0,95),	Предел воспроизводимости (P=0,95),	Показатель точности (границы абсолютной погрешности),
X , мкг/дм ³	σ_r , мкг/дм ³	σ_R , мкг/дм ³	r , мкг/дм ³	R , мкг/дм ³	$\pm \Delta$, мкг/дм ³
От 5,0 до 200,0 включ.	$0,002 \cdot X + 0,18$	$0,007 \cdot X + 0,63$	$0,006 \cdot X + 0,50$	$0,02 \cdot X + 1,75$	$0,02 \cdot X + 1,27$

2. Контроль точности результатов измерений

Контроль точности результатов измерений осуществляется в соответствии с разделом 13 методики измерений «Массовая концентрация фосфатного фосфора в морской воде. Методика измерений фотометрическим методом».

Начальник отдела 103

Научный сотрудник отдела 103


Б.М. Пашаев


А.С. Кузнецова