Генеральный директор ООО
«МедЭкоТест»

профессор, д.х.н. Моросанова Е.И.
24 сентября 2018 г

Методика
измерений массовой доли подвижных соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5) в почвах спектрофотометрическим методом с использованием тест-системы МЭТ-Фосфор подвижный(P_2O_5)-РС

Москва - 2015

Разработчик: ООО "МедЭкоТест"
Адрес: 119991, г. Москва, Ленинские Горы, владение 1, Научный Парк МГУ, стр. 75Г
Телефон: 8(495) 646-10-56

Методика измерений аттестована Федеральным Государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»), Свидетельство об аттестации **№ 01.00225/205-24-15**, порядковый номер регистрации в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений **ФР.1.31.2015.20958**

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли подвижных соединений фосфора в пересчете на P_2O_5 в почвах, гумусе, торфе в диапазонах измерений, приведенных в таблице 1, спектрофотометрическим методом с использованием тест-системы МЭТ-Фосфор подвижный(P_2O_5)-РС. Определение может быть проведено во внелабораторных условиях.

2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение характеристики погрешности (и ее составляющих) не превышает значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазоны измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости и правильности

Диапазон измерений массовой доли подвижных соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5) в почвах, млн$^{-1}$ (мг/кг)	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, %, при P=0,95,	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), y_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), y_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при P=0,95), $\pm\delta_c$, %
От 7 до 50 включ. (От 70 до 500 включ.)*	39	9	16	23
Св. 50 до 150 включ. (Св. 500 до 1500 включ.)*	29	6	11	20
Примечание – *Диапазон измерений массовой доли подвижных соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5) в гумусе и торфе.				

Таблица 2 - Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности 0,95.

Диапазон измерений массовой доли подвижных соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5) в почвах, млн$^{-1}$ (мг/кг)	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %, n=2	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %, m=2
От 7 до 50 включ. (От 70 до 500 включ.)*	25	45
Св. 50 до 150 включ. (Св. 500 до 1500 включ.)*	17	31

3 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ И РЕАКТИВАМ

3.1 Средства измерений

3.1.1 Фотоколориметр «ЭКОТЕСТ-2020-4» (2020-1, или 2020 РС, номер в Государственном реестре СИ 31761-06). Диапазон измерения пропускания, Т, %: 1 - 100. Диапазон измерения оптической плотности, D, ед.: 0 - 2. Длина оптического пути 10 мм. Абсолютная погрешность при измерении коэффициента пропускания ±2 %.

3.1.2 Пипетки 2-2-2-1, 2-2-2-5, 2-2-2-10 ГОСТ 29227-91

3.1.3 Колбы мерные 2-50-2, 2-250-2 ГОСТ 1770-74.

3.1.4 ГСО состава раствора фосфат-ионов № 7791-2000 с массовой концентрацией 0,5 мг/см^3 (ЭАА «Экоаналитика») и относительной погрешностью, не превышающей ±1 % при Р=0,95.

3.1.5 Весы электронные аналитические по ГОСТ OIML R 76-1–2011 с наибольшим пределом взвешивания 220 г.

П р и м е ч а н и е - Допускается использование иных средств измерения с техническими и метрологическими характеристиками, не хуже указанных.

3.2 Реактивы и материалы

3.2.1 Тест-система МЭТ-Фосфор подвижный(P_2O_5)-РС (изготовитель ООО «МедЭкоТест», 119992, г. Москва, Ленинские горы, вл. 1, Научный Парк МГУ, стр. 75Г), включающая экстрагирующий раствор, фильтры синяя лента, герметичный флакон для экстракции соединений фосфора, раствор реагента 1, раствор реагента 2, сухой реагент 3, воронку для фильтрования, колориметрическую пробирку и инструкцию по применению.

3.2.2 Вода для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501-2005.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на извлечении подвижных соединений фосфора из почвы, гумуса или торфа экстрагирующим раствором по методу Кирсанова и последующей хромогенной реакции фосфат-ионов с реагентами тест системы МЭТ-Фосфор подвижный(P_2O_5)-РС с образованием окрашенного вещества, поглощающего излучение в видимой области электромагнитного спектра. Оптическая плотность растворов этого вещества при 660 или 850 нм пропорциональна массовой концентрации фосфат-ионов в экстракте. Количественное определение проводят с помощью градуировочной характеристики, установленной по растворам, приготовленным из ГСО состава раствора фосфат-ионов.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

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

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений и при выполнении измерений соблюдают следующие условия:

температура окружающего воздуха, ^{o}C	5 - 40
атмосферное давление, мм рт. ст.	630 - 800
относительная влажность воздуха при 25^{0}C, %	не более 90

7 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: приготовление градуировочных растворов, содержащих фосфат-ионы; построение градуировочной характеристики.

7.1 Приготовление градуировочных растворов

7.1.1 *Приготовление исходного раствора (А)* с массовой концентрацией фосфат-ионов *50 мг/дм*^{3}

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 приливают около 30 см^3 экстрагирующего раствора и переносят количественно 5 см^3 5 см^3 ГСО состава раствора фосфат-ионов с аттестованным значением (0,5 мг/см^3) мерной пипеткой вместимостью 5 см^3. Доводят до метки экстрагирующим раствором, перемешивают. Полученный раствор устойчив в течение 1 месяца.

7.1.2 *Приготовление градуировочных растворов*

Градуировочные растворы готовят из исходного раствора (А) с массовой концентрацией фосфат-ионов 50 мг/дм^3, разбавляя его экстрагирующим раствором в мерных колбах вместимостью 50 см^3 в соответствии с табл.3.

Таблица 3 - Растворы для установления градуировочной характеристики

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного раствора А, см^3 (С=50,0 мг/дм^3)	0,0	0,5	1,0	3,0	5,0	8,0	10,0
Массовая концентрация фосфат-ионов, ($C_И$ мг/дм^3)	0,0	0,5	1,0	3,0	5,0	8,0	10,0
Массовая концентрация P_2O_5, (C_O, мг/дм^3)	0,0	0,373	0,746	2,238	3,73	5,97	7,46

7.2 Установление градуировочной характеристики

По 5,0 см^3 каждого градуировочного раствора помещают в колориметрические пробирки мерной пипеткой вместимостью 5 см^3, добавляют 5 капель раствора реагента 1, 5 капель раствора реагента 2 и сухой реагент. Перемешивают до полного растворения и через 15 мин измеряют оптическую плотность градуировочных растворов при длине волны 660 или 850 нм в порядке возрастания массовой концентрации.

Градуировочный график строят методом наименьших квадратов в координатах: оптическая плотность - массовая концентрация фосфат-ионов ($C_И$, мг/дм^3) или P_2O_5 (C_O, мг/дм^3) в растворе. Градуировочную зависимость выражают уравнением вида:

$$Y = a + bC \qquad (1)$$

где $C = C_И, C_O$,

$$C_O = 0{,}746 \cdot C_И \qquad (2)$$

7.3 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже 1 раза в квартал и при смене партии реагентов. Средствами контроля являются не менее 3-х, вновь приготовленных образцов для градуировки (таблица 3), в начале, середине и конце диапазона измерений. Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении условия (3) для каждого градуировочного раствора

$$\frac{|X_И - C_И|}{C_И} \cdot 100 \le 0{,}7 \cdot \delta \qquad (3)$$

где $X_И$ - результат контрольного измерения массовой концентрации фосфат-ионов в градуировочном растворе, мг/дм^3;

± д – границы относительной погрешности измерений, % (таблица 1).

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

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики прибор градуируют заново.

8 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Отбор проб

Отбор проб почвы проводят в соответствии с требованиями к отбору проб почв при общих и локальных загрязнениях, изложенными в ГОСТ 17.4.3.01-83, ГОСТ 17.4.4.02-84, ГОСТ 28168-89.

8.2 Подготовка проб к анализу.

Образцы почв, поступающие на анализ, доводят до воздушно-сухого состояния, отделяют корни и посторонние включения, измельчают до размеров 1 - 2 мм и хранят в пакетах. Перед проведением анализа почву из пакета высыпают на ровную поверхность, хорошо перемешивают, распределяют слоем толщиной не более 1 см, отбирают пробу не менее чем из 5 мест. Экстракцию соединений фосфора из почвы проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 26207-91.

8.3 Анализ проб

Навеску почвы массой 1,000 г (гумуса или торфа массой 0,100 г) помещают в герметичный флакон для экстракции из комплекта тест-системы, приливают 20 см^3 экстрагирующего раствора, закрывают флакон и энергично встряхивают в течение 20 мин. Затем экстракт фильтруют через фильтр “синяя лента” в колориметрическую пробирку, отбирая 5,0 см^3 фильтрата*, добавляют 5 капель раствора реагента 1, 5 капель раствора реагента 2, сухой реагент 3 и перемешивают до полного растворения. Через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора при λ=660 нм или 850 нм.

П р и м е ч а н и е - *Если фильтрат мутный или окрашенный, то перед добавлением реагентов также измеряют его оптическую плотность при λ=660 нм или 850 нм.

9 ОБРАБОТКА И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 По измеренным значениям оптической плотности раствора и градуировочной характеристике определяют массовую концентрацию фосфат-ионов ($C_И$, мг/дм^3) или P_2O_5 (C_O, мг/дм^3) в фильтрате. В случае если фильтрат окрашен или мутный, то для расчетов используют разницу значений оптической плотности после и до добавления реагентов

9.2 Массовую долю подвижных соединений фосфора в пересчете на P_2O_5 в почве, торфе, гумусе ($X_{Оп}$, млн$^{-1}$) вычисляют по формуле

$$X_{Оп} = K \cdot C_O \cdot \qquad (4)$$

где К – коэффициент пересчета,

$$K = \frac{V}{m} \qquad (5)$$

V - объем экстрагирующего раствора, $V = 20$ см^3,

m величина навески, г

К = 20 дм^3/кг – для почвы; К= 200 дм^3/кг – для гумуса и торфа.

9.3 За результат измерений принимают результат единичного определения.

9.4 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X_{Оп} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{Оп}, \text{ при } P = 0{,}95, \qquad (6)$$

± д – границы относительной погрешности измерений, % (таблица 1).

9.5 В случае, если содержание подвижных соединений фосфора в почве (гумусе, торфе) ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующие записи в журнале: для почвы - «массовая доля соединений подвижного фосфора в пересчете на P_2O_5 менее 7 млн$^{-1}$ (более 150 млн$^{-1}$); для гумуса или торфа - «массовая доля соединений подвижного фосфора в пересчете на P_2O_5 менее 70 млн$^{-1}$ (более 1500 млн$^{-1}$).

10 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 При возникновении сомнений в корректности полученного результата измерений ($X_{Оп1}$, млн$^{-1}$) должен быть получен второй результат в условиях повторяемости ($X_{Оп2}$, млн$^{-1}$). Оба результата измерений считают приемлемыми, если выполняется условие

$$\frac{2 \cdot |X_{Оп1} - X_{Оп2}| \cdot 100}{(X_{Оп1} + X_{Оп2})} \leq r \qquad (7)$$

где r – значение предела повторяемости, % (таблица 2).

За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений.

Если условие (6) не выполняется, получают еще два результата измерений в полном соответствии с методикой измерений. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений, если выполняется условие

$$|X_{max} - X_{min}| \leq CR_{0.95} \qquad (8)$$

где X_{max}, X_{min} – максимальное и минимальное, значение из полученных четырех результатов параллельных определений, млн$^{-1}$ (мг/кг);

$CR_{0.95}$ – значение критического диапазона для уровня доверительной вероятности P = 0,95 и n результатов определений, рассчитанное по формуле

$$CR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma_r \, 0{,}01 \cdot X_{cp} \qquad (9)$$

где $f(n)$ – коэффициент критического диапазона, для $n = 4$, $f(n) = 3{,}6$;

y_r – показатель повторяемости, % (таблица 1).

Если условие (8) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений, в соответствии с требованиями настоящей методики измерений.

10.2 При получении результатов измерений в двух лабораториях результаты измерений считают приемлемыми при выполнении условия

$$\frac{2\cdot|X_{1L}-X_{2L}|\cdot 100}{(X_{1L}+X_{2L})} \leq R \qquad (10)$$

где: X_{1L}, X_{2L} - результаты измерения массовой доли подвижных соединений фосфора в пересчете на P_2O_5 в почве, торфе, гумусе в первой и второй лабораториях, соответственно, $млн^{-1}$;

R – значение предела воспроизводимости, % (таблица 2).

За результат измерений принимают среднее арифметическое значение этих результатов измерений.

Если условие (10) не выполняется, каждая лаборатория выполняет процедуры по 10.1 настоящей методики, проверку приемлемости результатов измерений проводят по 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

11 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики проводят, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности рутинного анализа с изменяющимися факторами «время» и «оператор» по 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6 и показателя правильности по 6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6. Проверку стабильности выполняют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории. Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ОТДЕЛЬНО ВЗЯТОЙ КОНТРОЛЬНОЙ ПРОЦЕДУРЫ

Контрольную процедуру для оценки погрешности результатов измерений выполняют методом добавок.

Для контроля используют рабочие пробы. Пробу делят на две части. Одну порцию почвы анализируют в точном соответствии с методикой и определяют массовую долю подвижных соединений фосфора в пересчете на P_2O_5 в почве, торфе, гумусе ($X_{Оп}$, млн$^{-1}$), получая результат по формуле 4.

Ко второй порции пробы делают добавку, используя для этой цели ГСО состава раствора фосфат-ионов. Добавка (C, млн$^{-1}$) должна составлять 94 % найденного содержания подвижных соединений фосфора в пересчете на P_2O_5 для диапазона измерений от 7 до 50 млн$^{-1}$ и не менее 56 % для диапазона измерений свыше 50 до 150 млн$^{-1}$ включительно, но не более 150 % (диапазоны измерений указаны для почвы). Далее почву анализируют в точном соответствии с методикой и определяют массовую долю подвижных соединений фосфора в пересчете на P_2O_5 в почве с добавкой ($X_{Оп}'$, млн$^{-1}$).

Результат контрольной процедуры ($Кк$, млн$^{-1}$) рассчитывают по формуле

$$Кк = /X_{Оп}' - X_{Оп} - C/, \qquad (А.1)$$

Норматив оперативного контроля ($Кд$, млн$^{-1}$) рассчитывают (при проведении внешнего контроля) по формуле (А.2) при Р = 0,95

$$Кд = \sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta x)^2} \qquad (А.2)$$

где: Δx и $\Delta x'$ абсолютные значения характеристики погрешности результатов измерений, соответствующие содержанию подвижных соединений фосфора в пересчете на P_2O_5 в пробе почвы и пробе почвы с добавкой соответственно.

$\Delta x = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{Ип}$);

$\Delta x' = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{Ип}'$

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$Кк \leq Кд, \qquad (А.3)$$

погрешность результата измерений признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (А.3) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (А.3) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля и устраняют их.

При смене партий реактивов проведение оперативного контроля процедуры выполнения измерений обязательно.

Периодичность оперативного контроля процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ
РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВНИИМС ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО–ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

119361 Москва, Озёрная ул., д. 46 E-mail: analyt-vm@vniims.ru Тел. (495) 437 9419
Факс: (495) 437 5666

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 01.00225/205-24-15

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА (В ПЕРЕСЧЕТЕ НА P_2O_5) В ПОЧВАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕСТ-СИСТЕМЫ МЭТ-ФОСФОР ПОДВИЖНЫЙ (P_2O_5)-РС

Методика измерений массовой доли подвижных соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5) в почвах спектрофотометрическим методом с использованием тест-системы МЭТ-Фосфор подвижный (P_2O_5)-РС (количество страниц – 9, 2015 г.), разработанная Обществом с ограниченной ответственностью «МедЭкоТест» (ООО «МедЭкоТест») (119991, г. Москва, Ленинские горы, влад.1, Научный Парк МГУ, стр.75Г), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–2009, ГОСТ Р ИСО 5725-2002.

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных исследований методики измерений.

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

При реализации методики в лаборатории обеспечивают контроль стабильности результатов анализа на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности и показателя правильности.

Дата выдачи 15 мая 2015 года

Заместитель директора В.Н. Яншин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Таблица 1 - Диапазоны измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости и правильности

Диапазон измерений массовой доли подвижных соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5) в почвах, млн$^{-1}$ (мг/кг)	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, %, при P=0,95,	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при P=0,95), $\pm\delta_c$, %
От 7 до 50 включ. (От 70 до 500 включ.)*	39	9	16	23
Св. 50 до 150 включ. (Св. 500 до 1500 включ.)*	29	6	11	20
Примечание – *Диапазон измерений массовой доли подвижных соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5) в гумусе и торфе.				

Таблица 2 - Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой доли подвижных соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5) в почвах, млн$^{-1}$ (мг/кг)	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %, n=2	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %, m=2
От 7 до 50 включ. (От 70 до 500 включ.)*	25	45
Св. 50 до 150 включ. (Св. 500 до 1500 включ.)*	17	31
Примечание – *Диапазон измерений массовой доли подвижных соединений фосфора (в пересчете на P_2O_5) в гумусе и торфе.		

Начальник отдела, к.х.н. Ш.Р. Фаткудинова

Ст. научный сотрудник, к.х.н. И.А. Питерских