ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ЭКОЛОГИИ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А. А. Соловьянов
июня 1998 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ (ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ) БЕРИЛЛИЯ В ТВЕРДЫХ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛАХ ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С МОРИНОМ

ПНД Ф 16.1:2.2:3.18-98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Москва 1998 г.
(издание 2004 г.)

ЭС НТИ "Техэксперт"
gost.e-ecolog.ru

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России».

Протокол № 9 заседания НТС от 12.10.2004 г.

Директор [illegible] Г.М. Цветков

Разработчик: ВИМС им. Н.М. Федоровского
Адрес: 109017, г. Москва, Старомонетный пр., 31
Телефон: (095) 953-15-37

ЭС НТИ "Техэксперт"

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1-2002 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.13.04.280/2004 в МВИ внесены изменения (*Протокол № 9 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ МПР России» от 12.10.2004*).

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика предназначена для определения бериллия в горных породах, рудном и нерудном минеральном сырье, продуктах его обогащения и переработки, отвалах, промышленных отходах горнодобывающего, строительного и теплоэнергетического производства; почвах, илах, донных отложениях и золе растений при содержании от 1 до 100 мг/кг.

1 ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод основан на разложении пробы, отделении бериллия от мешающих элементов и измерении яркости флуоресценции комплекса бериллия с морином при pH 13. Максимум в спектре возбуждения находится при 440 нм, максимум в спектре излучения около 530 нм.

Яркость флуоресценции достигает максимума в течение пяти минут, а затем медленно снижается. При добавлении 1 $см^3$ 10%-ного раствора сульфида натрия продолжительность флуоресценции возрастает до трех часов.

Флуоресценцию измеряют на флуориметре любого типа. Так как раствор морина сам флуоресцирует, необходимо корректировать результаты на величину флуоресценции в холостом опыте.

ЭС НТИ "Техэксперт"

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %
от 1 до 50 вкл.	21	30	60
св.50 до 100 вкл.	19	27	54

ЭС НТИ "Техэксперт"

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерений и лабораторная посуда

- Флуориметр любого типа с набором светофильтров или спектрофотометр с флуориметрической приставкой, позволяющий измерить флуоресценцию при λ=530 нм.

- Весы лабораторные любого типа, например ВЛР-200, ГОСТ 24104-2001.

- Гири, ГОСТ 7328-2001.

- Печь муфельная любого типа, позволяющая достигать температуры 1000^{0}С.

- Электрическая плитка, ГОСТ 14919-83.

- Государственные стандартные образцы состава (ГСО) с аттестованным содержанием бериллия от 1 до 100 мг/кг, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (табл. 1). ГСО должны быть близкими по составу и содержанию бериллия в анализируемых пробах.

- Стандартные образцы состава раствора бериллия (ГСОР) с погрешностью аттестованного значения не более 1% при P=0,95. Массовая концентрация бериллия в ГСОР должна быть не менее 0,5 мг/см^3 и не более 2,0 мг/см^3.

- Пипетки градуированные вместимостью 1, 2 см^3, 2 класса точности, ГОСТ 29227-91.

- Пипетки с одной отметкой вместимостью 5, 10, 15, 25 см^3, 2 класса точности, ГОСТ 29169-91.

- Колбы мерные 1-5 (25,50,100,200,500,1000)-2, ГОСТ 1770-74.

ЭС НТИ "Техэксперт"

- Цилиндры мерные 1-10 (50), ГОСТ 1770-74.

- Стаканы В-1-50 (300) ТХС, ГОСТ 25336-82.

- Колбы конические КН-2-50-18 ТХС, ГОСТ 25336-82.

- Воронки В-36-80-ХС, ГОСТ 25336-82.

- Чашки из стеклоуглерода СУ-2000.

-Чашки из платины 115-2, ГОСТ 6563-75.

- Тигли из платины 100-7, ГОСТ 6563-75.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п. 3.1.

3.2 Реактивы и материалы

- Серная кислота, ГОСТ 4204-77.

- Серная кислота, стандарт-титр, 0,05 моль/дм^3, ТУ 6-09-2540-72.

- Соляная кислота, стандарт-титр, 0,1 моль/дм^3, ТУ 6-09-2440-72.

- Соляная кислота, ГОСТ 3118-77.

- Фтористоводородная кислота, ГОСТ 10484-78.

- Аммиак водный, ГОСТ 37064-79.

- Аммония гидроортофосфат $(NH_4)_2HPO_4$, ГОСТ 3772-74.

- Аммония нитрат, ГОСТ 22867-77.

- Бериллия нитрат $Be(NO_3)_2.4H_2O$, ТУ 6-09-2267.

- Калия гидродифторид, ГОСТ 10067-80.

- Натрия ацетат $CH_3COONa{\cdot}3H_2O$, ГОСТ 199-78.

- Натрия гидроксид, ГОСТ 4328-77.

ЭС НТИ "Техэксперт"

- Натрия пирофосфат (дифосфат) $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$, ГОСТ 342-77.

- Натрия сульфид $Na_2S \cdot 9H_2O$, ГОСТ 2053-77

- Титана (III) сульфат, 15% раствор, ТУ 6-09-1838.

- Трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), ГОСТ 10652-73.

- Морин (5,7,2',4'-тетрагидрооксифлафонол) $C_{15}H_{10}O_7$, ТУ6-09-1678.

- Метилоранж, индикатор, ТУ 6-09-5171.

- Ацетон, ГОСТ 2603-79.

- Спирт этиловый, ГОСТ 18300-87.

- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

- Фильтры беззольные, "белая лента", диаметр 9 см, ТУ 6-0-9-1678-86.

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч. Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже ч.д.а.

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

4.2 *Электробезопасность при работе* с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

ЭС НТИ "Техэксперт"

4.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

4.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, освоивший методику и изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

Температура окружающего воздуха	(20±5)° С;
Относительная влажность не более 80% при t=25°С;	
Атмосферное давление	(84-106) кПа;
Частота переменного тока	(50±1) Гц,
Напряжение в сети	(220±22) В.

7 ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб почвы проводят в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83; ГОСТ 17.4.4.02 -84 и ГОСТ 28168-89, донных отложений по ГОСТ 17.1.5.01-80.

ЭС НТИ "Техэксперт"

При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в которой указывается:

- цель анализа;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробы, дата.

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора к работе

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен.

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Серная кислота, разбавленная 1:100.

К 100 $см^3$ дистиллированной воды прибавляют 1 $см^3$ серной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.2 Серная кислота 0,001 моль/$дм^3$.

Готовят из стандарт-титра переведением его водой в колбу на 1000 $см^3$. 20 $см^3$ этого раствора разбавляют до 1 $дм^3$ дистиллированной водой. Срок хранения не ограничен.

8.2.3 Соляная кислота, разбавленная 1:1.

Смешивают равные объемы дистиллированной воды и соляной кислоты. Срок хранения не ограничен.

ЭС НТИ "Техэксперт"

8.2.4 Соляная кислота 1 моль/дм^3.

Содержимое ампулы стандарт-титра 0,1 моль/дм^3 количественно переносят в колбу на 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.2.5 Аммиак, разбавленный 1:1.

Смешивают равные объемы дистиллированной воды и аммиака. Срок хранения не ограничен.

8.2.6 Аммония гидроортофосфат, 10%-ный раствор.

10 г гидроортофосфата аммония растворяют в 90 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.7 Аммония нитрат, 2%-ный раствор.

2 г нитрата аммония растворяют в 98 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.8 Растворы гидроксида натрия с концентрацией 1,25 и 0,25 моль/дм^3.

Сначала готовят концентрированный раствор (~ 10 моль/дм^3). Для этого 400 г гидроксида натрия растворяют в дистиллированной воде. Объем раствора ~ 1 дм^3. Раствор переносят в полиэтиленовую посуду и выдерживают в течение двух-трех недель. Из этого раствора готовят раствор с концентрацией 5 моль/дм^3. Титрованием соляной кислотой 1 моль/дм^3, по метилоранжу, устанавливают точную концентрацию раствора гидроксида натрия. Она может быть выше или ниже 5 моль/дм^3. Прибавляют воду или раствор гидроксида натрия, добиваясь, чтобы раствор гидроксида натрия был точно 5 моль/дм^3. Из этого раствора, разбавляя его водой точно в 4 или 20 раз, готовят соответственно растворы с концентрацией 1,25 и 0,25 моль/дм^3. Срок хранения не ограничен. Растворы при хранении не должны быть мутными.

ЭС НТИ "Техэксперт"

8.2.9 Натрия ацетат, 15%-ный раствор.

15 г ацетата натрия растворяют в 85 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.10 Натрия пирофосфат (дифосфат), насыщенный раствор.

7-8 г в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.11 Натрия сульфид, 10%-ный раствор.

Готовят из тщательно промытых, прозрачных кристаллов. 10 г сульфида натрия растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен. Раствор при хранении не должен быть мутным.

8.2.12 Трилон Б, 15%-ный раствор.

15 г трилона Б растворяют в 85 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.13 Морин, 0,02 %-ный раствор в ацетоне или в этиловом спирте (перегнанных).

0,02 г морина растворяют в 100 $см^3$ ацетона или этилового спирта. Срок хранения не ограничен.

8.2.14 Раствор титана с концентрацией 5 мг/см^3 TiO_2.

Готовят из 15%-ного раствора сульфата титана (III).

Предварительно определяют точно концентрацию оксида титана в растворе сульфата титана. Для этого 1-2 $см^3$ реактива обрабатывают в стакане азотной и серной кислотами для переведения оксида Ti (III) в оксид Ti(IV).

ЭС НТИ "Техэксперт"

Осадок растворяют в воде и прибавляют аммиак до полной коагуляции осадка гидроксида. Осадок гидроксидов отфильтровывают и промывают 2%-ным нейтральным раствором нитрата аммония до удаления сульфат-ионов. Затем фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, подсушивают, озоляют и остаток прокаливают в муфельной печи при t=700°С. Взвесив прокаленный остаток, рассчитывают концентрацию TiO_2 в исходном реактиве и количество этого реактива, необходимое для приготовления 200 или 500 см^3 раствора гидроксида титана с концентрацией 5 мг/см^3.

Рассчитанное количество 15%-ного раствора сульфата титана (III) помещают в стакан на 400 см^3, прибавляют немного воды, 40 см^3 разбавленной 1:1 серной кислоты и выпаривают на плитке до густых белых паров серной кислоты. В остывший стакан осторожно, маленькими порциями, при перемешивании, прибавляют воду до полного растворения осадка. Раствор переносят в мерную колбу на 200 или 500 см^3, доливают водой до метки и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.2.15 Метилоранж, 0,1%-ный раствор.

0,1 г метилоранжа растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.3 Приготовление градуировочных растворов

8.3.1 Приготовление рабочего раствора А с концентрацией бериллия 0,2 мг/см^3.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО бериллия с концентрацией 1 мг/см^3. Отбирают пипеткой 5,0 см^3 ГСО бериллия и помещают в мерную колбу вместимостью 25 см^3, прибавляют 15 см^3 дистиллированной воды, добавляют 2,5 см^3 серной кислоты разбавленной 1:100, доводят до метки водой, перемешивают. Раствор хранится 3 месяца. Раствор должен быть прозрачным.

ЭС НТИ "Техэксперт"

8.3.2 Приготовление рабочего раствора Б с концентрацией бериллия 0,02 мг/см³.

В мерную колбу на 100 см³ помещают 10 см³ раствора А, доливают 0,001 М раствором серной кислоты до метки и перемешивают. Раствор хранят 2 недели.

8.3.3 Приготовление рабочего раствора В с концентрацией бериллия 0,002 мг/см³.

В мерную колбу на 100 см³ помещают 10 см³ раствора Б, доливают 0,001 М раствором серной кислоты до метки и перемешивают.

Раствор готовят перед применением.

8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в мерные колбы на 25 см³ помещают 0; 0,10; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 см³ раствора В (0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0, 1,2; 1,4; 1,6 мкг бериллия), доводят 0,25 М раствором гидроксида натрия до метки и перемешивают. Растворы переливают в стаканы или в конические колбы на 50 см³, прибавляют 2 см³ раствора пирофосфата натрия, 1 см³ раствора сульфида натрия, перемешивают и прибавляют 0,5 см³ раствор морина. Через пять минут измеряют флуоресценцию по отношению к воде. Значение флуоресценции для нулевого раствора вычитают из остальных показаний.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждый раствор необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

ЭС НТИ "Техэксперт"

Строят градуировочный график в координатах флуоресценция -концентрация Be мкг/25 см^3.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее трех образцов, отвечающих по содержанию определяемого компонента приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$| X - C | \le 1{,}96 \cdot C \cdot 0{,}01 \cdot \sigma_{R_л},$$

где X – результат контрольного измерений массовой концентрации бериллия в образце для градуировки;

C – аттестованное значение массовой концентрации бериллия в образце для градуировки;

$\sigma_{R_л}$ – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_л} = 0{,}84 \cdot \sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 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.

ЭС НТИ "Техэксперт"

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9 УСТРАНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕШАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Определению бериллия с морином мешают алюминий, железо, кальций, магний, марганец, литий, медь, цинк, хром, цирконий, скандий, золото и серебро. Кальций, литий, скандий и цинк реагируют с морином подобно бериллию, но яркость свечения их комплекса, по крайней мере, в 200 раз меньше, чем для бериллия. Остальные из перечисленных элементов снижают яркость флуоресценции. Для отделения бериллия от мешающих элементов его осаждают аммиаком на фосфате титана в присутствии трилона Б. Для связывания следовых количеств мешающих элементов, перешедших в раствор вместе с бериллием, в аликвотную часть перед прибавлением морина добавляют дифосфат натрия.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Навеску пробы 0,25 -1,0 г помещают в платиновую или стеклоуглеродную чашку[1] смачивают водой, приливают 10 $см^3$ фтористоводородной кислоты и медленно нагревают на песчаной бане до удаления кислоты. В остывшую чашку прибавляют пятикратное (по отношению к навеске) количество гидрофторида калия, подсушивают на слабо нагретой плитке и затем усиливают нагрев. Чашку с затвердевшей массой помещают в муфельную печь, нагретую до 900-1000^{0}С, и выдерживают до получения прозрачного расплава.К остывшему плаву приливают 7-8 $см^3$ серной кислоты, нагревают сначала на слабой, затем на сильной электрической плитке до прекращения выделения паров серной кислоты и остаток расплавляют в муфельной печи при 600^{0}С до получения прозрачного плава.

[1] При анализе проб с высоким содержанием органического вещества (почв) навеску пробы предварительно обжигают в муфельной печи при температуре 500-550^{0}С в течение 30-40 минут.

ЭС НТИ "Техэксперт"

Если в результате длительного сплавления плав подсох, к нему приливают серную кислоту и вновь плавят. Остывший плав переносят горячей водой в стакан на 300 см^3, приливают 10 см^3 соляной кислоты (1:1), нагревают до получения прозрачного раствора и приливают воду до 100-120 см^3.

К остывшему раствору прибавляют аммиак до слабокислой реакции, затем 15%-ный раствор трилона Б.

Количество трилона Б зависит от навески:

Навеска:	0,25 г	0,5 г	1 г
Количество трилона Б:	10 см^3	15 см^3	25 см^3

Раствор кипятят 1-2 минуты и охлаждают. Приливают пипеткой точно 5 см^3 раствора титана с концентрацией 5 мг/см^3 TiO_2, 10 см^3 10%-ного раствора фосфата аммония и 1-2 капли метилоранжа (после прибавления каждого реактива раствор перемешивают), приливают аммиак 1:1 до изменения окраски раствора из розовой в желтую и добавляют по каплям соляную кислоту 1:1 до перехода окраски в оранжево-розовую. (Необходима точная нейтрализация полученного раствора до оранжеворозового цвета!).

К раствору приливают 10 см^3 15%-ного раствора ацетата натрия, нагревают до кипения (но не кипятят!) и оставляют на ночь[2].

Осадок отфильтровывают через два фильтра с белой лентой диаметром 9 см с небольшим количеством мацерированной бумаги[3]. Для ускорения фильтрования фильтры предварительно обрабатываюб кипятком. Осадок промывают на фильтре 3-4 раза дистиллированной водой комнатной температуры, затем смывают струей горячей воды из промывалки в тот же стакан, в котором проводилось осаждение.

[2] Микрограммовые количества бериллия трудно осаждаются при высокой температуре, поэтому растворы следует оставлять в прохладном месте, особенно летом.

[3] Фильтровальную бумагу мелкими кусочками поместить в колбу вместимостью 1 дм^3, добавить дистиллированную воду так, чтобы она покрыла всю бумажную массу и интенсивно встряхивать до получения однородной влажной массы.

ЭС НТИ "Техэксперт"

К полученному раствору прибавляют 10,75 см^3 1,25 М раствора гидроксида натрия, упаривают до 15 см^3 и переливают в мерную колбу на 50 см^3. Стенки стакана ополаскивают водой, которую сливают в ту же колбу, доливают водой до метки, перемешивают и дают отстояться. Раствор должен быть 0,25 М по гидроксиду натрия.

Аликвотную часть прозрачного раствора 5-25 см^3 (в зависимости от предполагаемого содержания бериллия) помещают в стакан или в коническую колбу на 50 см^3, доливают до 25 см^3 0,25 М раствором гидроксида натрия и перемешивают. Затем прибавляют пипеткой 2 см^3 насыщенного раствора дифосфата натрия, 1 см^3 10%-ного раствора сульфида натрия, перемешивают, добавляют пипеткой 0,5 см^3 раствора морина и вновь перемешивают. Не рекомендуется прибавлять морин более, чем к пяти пробам одновременно.

Через пять минут измеряют флуоресценцию как описано в инструкции по эксплуатации флуориметра. При работе на флуориметре проверяют работу прибора по стандартному раствору с самой высокой концентрацией Be.

Значение флуоресценции для раствора холостого опыта вычитают из значений, полученных для раствора проб.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание бериллия в пробе (X, мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m \times V}{H \times V_{ал}}, \text{ где}$$

m - содержание бериллия в растворе, найденное по градуировочному графику за вычетом результата "холостого" опыта, мкг;

H - навеска пробы, г;

ЭС НТИ "Техэксперт"

V - общий объем раствора, $см^3$;

Vал. - объем аликвотной части, $см^3$.

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерения, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 2.

Таблица 2

Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 1 до 50 вкл.	84
св.50 до 100 вкл.	76

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, мг/кг, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X$. Значение δ приведено в таблице 1. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности.

ЭС НТИ "Техэксперт"

Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, P=0.95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

X – результат измерения, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

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

13.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода варьирования навески

Образцами для контроля являются рабочие пробы твердых сыпучих материалов.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

ЭС НТИ "Техэксперт"

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X' - X |$$

где X' – результат измерения массовой доли (валового содержания) бериллия в исходной (рабочей) пробе твердых сыпучих материалов;

X – результат измерения массовой доли (валового содержания) бериллия в рабочей пробе твердых сыпучих материалов, полученной путем варьирования навески.

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2},$$

где $\Delta_{л X'}$, $\Delta_{л,X}$ - установленные в лаборатории при реализации методики значения характеристики погрешности результатов измерений массовой доли бериллия в исходной (рабочей) пробе твердых сыпучих материалов и в рабочей пробе твердых сыпучих материалов, полученной путем варьирования навески, соответственно.

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия

$$K_к \leq К \qquad (1)$$

При невыполнении условия (1) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

ЭС НТИ "Техэксперт"

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_0 - C |$$

где C_0 – результат анализа массовой концентрации бериллия в образце для контроля;

С – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия

$$K_к \leq K \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

ЭС НТИ "Техэксперт"

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ К[illegible]ТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

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

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

620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, каб. 224
Факс: (343) 350-21-17
Телефон: (343) 350-22-95
E-mail: metod224@uniim.ru

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia
Fax: (343) 350-21-17
Phone: (343) 350-22-95
E-mail: metod224@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.13.04.280 / 2004
CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой доли (валового содержания) бериллия в твердых сыпучих материалах флуориметрическим методом с морином,*

разработанная *Всероссийским научно-исследовательским институтом минерального сырья им.Н.Ф.Федоровского (ВИМС, г. Москва),*

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %
от 1 до 50 вкл.	21	30	60
св.50 до 100 вкл.	19	27	54

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

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 1 до 50 вкл.	84
св 50 до 100 вкл	76

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

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

Периодичность контроля стабильности [illegible] измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

4 Дата выдачи свидетельства 30.06.2004 г.

Зам. директора по научной работе [illegible]

ЭС НТИ "Техэксперт"
gost.e-ecolog.ru