ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



А.Б. Сучков
2013 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ВАНАДИЯ В ПОЧВАХ, ГРУНТАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ И ВОЛЬФРАМАТОМ НАТРИЯ

ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.77-2013

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2013 г.

gost.e-ecolog.ru

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики действует до выхода нового издания.

Заместитель директора

Разработчики:

Федеральное бюджетное учреждение «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)
Адрес: 117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А
Телефон/факс: (495) 781-64-95, телефон: (495) 943-29-44
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Филиал ФБУ «ЦЛАТИ по ЦФО» - ЦЛАТИ по Воронежской области
Адрес: 394049, г. Воронеж, Рабочий пр-т, д. 101Б
Телефон: (473) 239-23-44
E-mail: gost.e-ecolog.ru

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли ванадия в почвах, грунтах, донных отложениях, отходах производства и потребления фотометрическим методом с фосфорной кислотой и вольфраматом натрия.

Предельно допустимая концентрация в почве 150 млн$^{-1}$.

Диапазон измерений массовой доли ванадия от 5 до 140 млн$^{-1}$ (1 млн$^{-1}$ = 1 мг/кг) включительно.

Определению не мешают хром, молибден, кобальт, медь. Железо не мешает при его содержании до 30 млн$^{-1}$.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Таблица 1- Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n=1), σ_R, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n=2), $\sigma_{R_{2\varphi}}$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95 и n=1), $\pm\delta$, %	Показатель точности[2] (границы относительной погрешности при вероятности P=0 95 и n=2), $\pm\delta_{(2\varphi)}$, %
От 5 до 25 вкл.	20	24	21	48	43
Св. 25 до 50 вкл.	13	20	18	39	36
Св. 50 до 140 вкл.	9	15	12	28	25

Примечание – *n* - количество результатов параллельных определений, необходимых для получения окончательного результата измерений.

[1] Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата k=2.

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

– оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА И РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, стандартные образцы, вспомогательное оборудование, посуда и реактивы.

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда

- Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 413$ нм.
- Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 и 30 мм.
- Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ Р 53228-2008
- Гири по ГОСТ 7328-2001.
- Государственные стандартные образцы состава раствора ванадия (V) с массовой концентрацией 1 мг/см^3 и погрешностью аттестованного значения не более 1 %.
- Колбы мерные вместимостью 50, 100, 1000 см^3 по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3 по ГОСТ 29227-91.
- Цилиндры 1-100 по ГОСТ 1770-74.
- Воронки В ХС по ГОСТ 25336-82.
- Колбы широкогорлые термостойкие вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 25336-82.
- Стаканы для взвешивания СВ по ГОСТ 25336-82.
- Тигли фарфоровые по ГОСТ 9147-80
или кварцевые.
- Ступка и пестик фарфоровые по ГОСТ 9147–80
или яшмовые.
- Сита алюминиевые и капроновые с диаметром отверстий 0,25 мм.
- Фильтры обеззоленные «белая лента» и «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-95.

- Сита почвенные с размером ячеек 1 мм по ГОСТ 6613–86.
- Банки из стекла или полиэтилена с широким горлом и притертыми или винтовыми крышками вместимостью 1000 $см^3$.
- Плитка электрическая лабораторная с регулятором нагрева и закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.
- Муфельная печь с термопарой или регулятором температуры.
- Аппарат для встряхивания суспензий.

Примечания.

1 Допускается использование других типов средств измерений и вспомогательного оборудования, посуды и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.2 Реактивы

- Калия перманганат по ГОСТ 20490-75.
- Натрия нитрит по ГОСТ 19906-74.
- Натрия гидроксид по ГОСТ 2263-79.
- Кислота хлорная по ТУ 6-09-2878-84 (35-40) %-ный раствор
- Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.
- Кислота серная по ГОСТ 4204-77.
- Кислота соляная (хлористоводородная) по ГОСТ 3118-77.
- Кислота ортофосфорная по ГОСТ 10678-76
- Натрия вольфрамат 2-водный по ГОСТ 18289-78.
- Натрия фторид по ГОСТ 4463-76.
- Железа (III) хлорид 6-водный по ГОСТ 4147-74.
- Аммония ванадат по ГОСТ 9336-75.
- Ванадия (V) оксид по ТУ 6-09-4093-88.
- Водорода перекись по ГОСТ 10929-76.
- Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

Примечания.

1 Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод определения массовой доли ванадия основан на прокаливании проб в муфельной печи, разложением остатка смесью кислот и последующим определением ионов ванадия фотометрическим методом.

Фотометрический метод основан на образовании фосфорно-вольфрамово-ванадиевого комплекса при взаимодействии ионов ванадия с фосфорной кислотой и вольфраматом натрия и последующем фотометрическом анализе.

Оптическую плотность окрашенного соединения измеряют при длине волны 413 нм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

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

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

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

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

5.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоэлектроколориметра, освоивший методику в процессе тренировки и уложившийся в нормативы при выполнении процедур контроля погрешности.

7 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

температура окружающего воздуха (20±5) °С;
атмосферное давление (84,0-106,7) кПа;
относительная влажность не более 80 % при температуре 25 °С;
напряжение в сети (220±22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка прибора, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, построение градуировочного графика, контроль стабильности градуировочной характеристики, определение влажности пробы, отбор и хранение проб.

8.1 Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра или фотоэлектроколориметра к работе проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Приготовление раствора соляной кислоты с массовой долей 22 %

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 наливают 500 см^3 дистиллированной воды, осторожно приливают 410 см^3 концентрированной соляной кислоты (ρ = 1,19 г/см^3), перемешивают, охлаждают и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения 6 месяцев.

8.2.2 Приготовление раствора серной кислоты с массовой долей 10 %

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 наливают 500 см^3 дистиллированной воды, осторожно приливают 55 см^3 концентрированной серной кислоты (ρ = 1,19 г/см^3), перемешивают, охлаждают и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения 6 месяцев.

8.2.3 Приготовление раствора серной кислоты (1:1)

В термостойкой посуде смешивают равные объемы концентрированной серной кислоты (ρ = 1,84 г/см^3) и дистиллированной воды. Кислоту осторожно приливают к воде при перемешивании, охлаждают. Срок хранения 6 месяцев.

8.2.4 Приготовление раствора перманганата калия с массовой долей 2 %

Взвешивают 2 г перманганата калия и растворяют в 98 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в посуде из темного стекла до внешних изменений.

8.2.5 Приготовление раствора нитрита натрия с массовой долей 0,5 %

Взвешивают 0,5 г нитрита натрия и растворяют в 99,5 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 1 месяц.

8.2.6 Приготовление раствора вольфрамата натрия с массовой долей 5 %

Взвешивают 5 г вольфрамата натрия и растворяют в 95 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 3 месяца.

8.2.7 Приготовление раствора хлорида железа 6-водного

Взвешивают 24,2 г железа 6-водного, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$, подкисляют 10 $см^3$ раствора 22 % соляной кислоты (для предотвращения гидролиза солей железа). Доводят раствор до метки дистиллированной водой.

8.2.8 Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 5 %

Взвешивают 5 г гидроксида натрия и растворяют в 95 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 3 месяца в полиэтиленовой посуде.

8.2.9 Приготовление раствора фторида натрия с массовой долей 4 %

Взвешивают 4 г фторида натрия и растворяют при нагревании в конической колбе, затем фильтруют. Фильтрат переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят объем до метки дистиллированной водой. Срок хранения 3 месяца.

8.3 Приготовление градуировочных растворов

8.3.1 Приготовление основного градуировочного раствора ванадия (V) с массовой концентрацией 1 мг/$см^3$

В качестве основного градуировочного раствора ванадия (V) используют ГСО.

8.3.2 Приготовление основного градуировочного раствора ванадия (V) с массовой концентрацией 1 мг/см^3 из соли

Взвешивают 2,3 г ванадата аммония или 1, 785 г оксида ванадия (V), прокаленного при 450 °С. Растворяют в 10 см^3 5 %-ного прозрачного раствора гидроксида натрия, нейтрализуют 10 %-ной серной кислотой. Затем переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

8.3.3 Приготовление рабочих градуировочных растворов ванадия с массовой концентрацией 0,100 мг/см^3 и 0,010 мг/см^3

Рабочие градуировочные растворы готовят путем соответствующего разбавления основного градуировочного раствора дистиллированной водой в мерной колбе.

Раствор готовят в день проведения измерений.

8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ванадия от 10 до 125 мкг в пробе. Условия измерений должны соответствовать п.7.

Состав и количество образцов для построения градуировочных графиков приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,7 %.

В стаканы вместимостью 100-200 см^3 вносят рабочий стандартный раствор ванадия в соответствии с таблицей 2. Затем в каждый стакан добавляют по 8 см^3 22 %-ной хлористоводородной кислоты и по 5 см^3 раствора хлорида железа. После этого для окисления ванадия прибавляют 2 %-ный раствор перманганата калия до появления устойчивой розовой или бурой окраски. Далее пробу обрабатывают в соответствии с п.9.2.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 5 раз с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

Оптическую плотность растворов измеряют при длине волны 413 нм.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – содержание ванадия в пробе, мкг.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Содержание ванадия в градуировочных растворах, мкг в пробе	Аликвотная часть раствора рабочего градуировочного раствора с концентрацией 0,01 мг/см^3, помещаемая в стаканы вместимостью 100-200 см^3 (см^3),
1	0	0
2	10	1,0
3	25	2,5
4	50	5,0
5	75	7,5
6	100	10
7	125	12,5

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал при смене партии реактивов, после поверки или ремонта приборов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

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

$$| X - C | < 0{,}01 \cdot C \cdot 1{,}96 \sigma_{R_л} \qquad (1)$$

где X – результат контрольного измерения содержания ионов ванадия в образце для градуировки;

C – аттестованное содержание ионов ванадия 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: $\sigma_{R_л} = 0{,}84\sigma_R$, 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 выпол-

нить 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 строят новый градуировочный график.

8.6 Определение влажности пробы

8.6.1 Подготовка фарфоровых чашек

Пустые пронумерованные чашки доводят до постоянной массы в сушильном шкафу при t = (105±2) °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

8.6.2 Для пересчета массы навески на абсолютно сухую пробу определяют содержание гигроскопической влаги. Для этого берут 3 навески по 0,2 г, помещают в предварительно подготовленные фарфоровые чашки (п.8.6.1) и высушивают при t = (105±5) °С в сушильном шкафу до постоянной массы.

$$g = \frac{P_{возд.сух.} - P_{сух.}}{P_{возд.сух.}} * 100 , \qquad (2)$$

где g – содержание гигроскопической влаги, %;

$P_{возд. сух.}$ – масса воздушно-сухой навески, г;

$P_{сух.}$ – масса абсолютно сухой навески, г.

При выполнении условия: $|g_{max} - g_{min}| \le 12$ % вычисляют $g_{ср}$

$$g_{ср.} = \frac{g_1 + g_2 + g_3}{3} \qquad (3)$$

Определяют коэффициент пересчета на абсолютно-сухую пробу:

$$K = \frac{100}{100 + g_{ср.}} , \quad \text{где} \qquad (4)$$

$g_{ср.}$ - содержание гигроскопической влаги, %.

Точную массу навески абсолютно сухой пробы почвы (г) вычисляют по формуле:

$$m_{абс.сух.} = m_{возд.сух.} * K, \qquad (5)$$

где K – коэффициент пересчета (4).

8.7 Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.3.01-83 "Почвы. Общие требования к отбору проб"; ГОСТ 17.4.4.02-84

«Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа»; ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3.2-2003 «Отбор проб почв, грунтов, осадков биологических очистных сооружений, шламов промышленных сточных вод, донных отложений искусственно созданных водоёмов, прудов-накопителей и гидротехнических сооружений», ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность» и другими нормативными документами, утверждёнными и применяемыми в установленном порядке.

При отборе проб составляется сопроводительный документ, в котором указывают:

- наименование и адрес заказчика;
- цель отбора проб (цель анализа);
- место, дата и время отбора проб;
- номер пробы;
- тип пробы, метод отбора;
- наименование НД на метод отбора проб;
- используемое пробоотборное устройство;
- материал емкости;
- условия отбора проб (t°, pH);
- описание пробы (цвет, консистенция и т.д.);
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Пробы доводят до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре, удаляют посторонние включения, растирают в ступке и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм. Из просеянной почвы берут среднюю пробу 100 – 120 г, которую вновь растирают в ступке и просеивают через капроновое сито с диаметром отверстий 0,25 мм. Растирают 10 г пробы в яшмовой ступке до состояния пудры, затем 3 г пробы помещают в широкогорлую колбу вместимостью 100 $см^3$, помещают в холодную муфельную печь, постепенно поднимают температуру и прокаливают в течение 3-х ч при (400-500) °С. После прокаливания пробу охлаждают и прибавляют по 5 $см^3$ концентрированных азотной и серной кислот и 2 $см^3$ перекиси водорода. Нагревают на электрической плитке с закрытой спиралью до появления белых паров. Пробу обрабатывают 3 - 4 раза азотной кислотой и перекисью водорода в тех же количествах, в каждом случае выпаривая до появления белых паров. В конце обработки прибавляют еще 0,5 $см^3$ серной кислоты и 3 $см^3$ азотной кислоты и выпаривают досуха. Прибавляют 5 $см^3$ 22 %-ной хлористоводородной кислоты и 3 $см^3$ хлорной

кислоты и выпаривают досуха, затем дважды прибавляют по 5 см^3 воды и после каждого прибавления выпаривают досуха.

К сухому остатку прибавляют 5 см^3 22 %-ной хлористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Прибавляют еще 22 %-ную кислоту и 10 см^3 горячей дистиллированной воды, нагревают и осторожно фильтруют через фильтр средней плотности. К остатку 5-6 раз прибавляют по 1,5 см^3 хлористоводородной кислоты и 5 см^3 горячей дистиллированной воды, каждый раз нагревая, фильтруют и переносят остаток на фильтр, промывают горячей водой, подкисленной хлористоводородной кислотой (98 : 2), до отсутствия реакции на железо с роданидом калия.

9.2 Фильтрат упаривают в той же колбе до объема 40-45 см^3, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают, отбирают для анализа 10-30 см^3. К раствору прибавляют 3 см^3 серной кислоты (1 : 1) и для окисления ванадия до пятивалентного состояния прибавляют 2 %-ный раствор перманганата калия до устойчивой розовой или бурой окраски, не исчезающей в течение 5 мин, затем прибавляют 2-3 капли 0,5 %-ного раствора нитрита натрия до исчезновения этой окраски. Для разрушения избытка нитрита натрия прибавляют 2-3 капли перманганата калия до появления слегка розового оттенка, исчезающего в течение 1 мин. Для маскирования титана, железа и алюминия прибавляют 10 см^3 4 %-ного раствора фторида натрия и 10 см^3 ортофосфорной кислоты. Содержимое перемешивают, прибавляют 5 см^3 5 %-ного раствора вольфрамата натрия, нагревают до кипения и кипятят в течение 5 минут. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Если раствор помутнеет, то его следует после доведения до объема, не ранее чем через 1 ч после кипячения, отфильтровать через плотный фильтр, измеряют оптическую плотность раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя 10-30 мм при длине волны 413 нм относительно контрольной пробы или измеряют оптическую плотность, не фильтруя, после 3-4 часового отстаивания. Контрольную пробу готовят одновременно с обработкой пробы из 10-30 см^3 воды.

Содержание ванадия, X (мкг) находят по градуировочному графику.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую долю ванадия X (млн$^{-1}$) вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot V_1}{V \cdot m_{\text{абс сух}}} \qquad (6)$$

где C – содержание ванадия в пробе, найденное по градуировочному графику, мкг;

V_1 – общий объем раствора пробы, $см^3$;

V – объем раствора пробы, используемый для анализа, $см^3$;

$m_{абс\ сух}$ – масса абсолютно сухой пробы, г.

Примечание - При разбавлении раствора, полученного после разложения пробы, при расчете учитывается степень разбавления.

10.2 За результат анализа принимают единичный результат (X) или среднее арифметическое значение ($X_{ср}$) двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (7)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$| X_1 - X_2 | \leq 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср}, \qquad (8)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, $млн^{-1}$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
От 5 до 25 вкл.	56
Св. 25 до 50 вкл.	36
Св. 50 до 140 вкл.	25

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

10.3 Расхождение между единичными результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Таблица 4 - Значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 5 до 25 вкл.	67
Св. 25 до 50 вкл.	56
Св. 50 до 140 вкл.	42

10.4 Расхождение между средними арифметическими результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать критической разности. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее арифметическое значение. Значения критической разности приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Значения критической разности при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Критическая разность[2] (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях при $n_1 = n_2 = 2$), $CD_{0,95}$, %
От 5 до 25 вкл.	59
Св. 25 до 50 вкл.	50
Св. 50 до 140 вкл.	34

Примечание - n_1 - количество результатов параллельных определений, полученных в первой лаборатории; n_2 - количество результатов параллельных определений, полученных во второй лаборатории.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

11.1 $X \pm \Delta$, P=0,95, где

X – единичный результат измерения, млн$^{-1}$;

Δ - показатель точности методики, млн$^{-1}$.

[2] Соответствует пределу воспроизводимости по РМГ 61-2003

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X$. Значение δ приведено в таблице 1.

11.2 $X_{ср} \pm \Delta_x$, P=0,95, где

$X_{ср}$ – среднее (среднее арифметическое или медиана) результатов параллельных определений, млн$^{-1}$;

Δ_x - показатель точности методики, млн$^{-1}$.

Значение Δ_x рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta_x \cdot X$. Значение δ_x приведено в таблице 1.

11.3 Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$$X \pm \Delta_л,\ P=0{,}95,\quad \text{где}$$

X – результат анализа, полученный в точном соответствии с прописью методики [единичный результат или среднее (среднее арифметическое или медиана) результатов параллельных определений];

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории для единичного результата или среднего арифметического параллельных определений, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль стабильности результатов измерений путем контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, промежуточной прецизионности и погрешности;

-оперативный контроль процедуры измерений путем оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры.

Периодичность оперативного контроля процедуры измерений и алгоритмы контрольных процедур (с использованием метода добавок, с использованием образцов для контроля и т.п.), а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

Контроль точности выполняют в одной серии с КХА рабочих проб. Образцами для контроля являются реальные пробы.

Отбирают вдвое большее количество аналитической пробы, чем это необходимо для выполнения анализа. Первую половину (2 навески) анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат исходной рабочей пробы (Х). Оставшиеся две навески анализируют в соответствии с прописью методики. В раствор после разложения пробы делают добавку (С) и получают результат анализа рабочей пробы с добавкой (Х').

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | X' - X - C_д | \qquad (9)$$

где X' – результат анализа в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8), млн$^{-1}$;

Х – результат анализа в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8), млн$^{-1}$.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2}, \qquad (10)$$

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие содержанию ванадия в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений 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 анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (11)$$

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода варьирования навески

Образцами для контроля являются рабочие пробы.

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

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| X' - X \right|, \qquad (12)$$

где X' – результат анализа в рабочей пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8), млн$^{-1}$;

X – результат анализа в рабочей пробе, полученной путем варьирования навески – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8), млн$^{-1}$;

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^{2} + \Delta_{л,X}^{2}}, \qquad (13)$$

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие содержанию ванадия в исходной (рабочей) пробе и в рабочей пробе, полученной путем варьирования навески, соответственно.

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$К_к \le К \qquad (14)$$

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

12.4 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | C_{ср} - C | \qquad (15)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой доли ванадия в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8), млн$^{-1}$;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л, \qquad (16)$$

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

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений 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 анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (17)$$

При невыполнении условия (17) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (17) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 001/01.00301-2010/2013

Методика измерений массовой доли ванадия в почвах, грунтах, донных отложениях, отходах производства и потребления фотометрическим методом с фосфорной кислотой и вольфраматом натрия,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль почв, грунтов, донных отложений, отходов производства и потребления,

разработанная ФБУ «ФЦАО» 117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А, Воронежский филиал ФБУ «ЦЛАТИ по ЦФО» 394049, г. Воронеж, Рабочий пр-т, д. 101Б,

и содержащаяся в ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.77-2013 «Методика измерений массовой доли ванадия в почвах, грунтах, донных отложениях, отходах производства и потребления фотометрическим методом с фосфорной кислотой и вольфраматом натрия», 2013 г., на 20 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с **Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.**

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2-х листах.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО» **А.Б. Сучков**

Дата выдачи: 24 мая 2013 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 001/01.00301-2010/2013 об аттестации методики измерений массовой доли ванадия в почвах, грунтах, донных отложениях, отходах производства и потребления фотометрическим методом с фосфорной кислотой и вольфраматом натрия

на 2 листах

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n=1), σ_R, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n=2), $\sigma_{R_{(2)}}$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95 и n=1), $\pm\delta$, %	Показатель точности[2] (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95 и n=2), $\pm\delta_{\chi_{(2)}}$, %
От 5 до 25 вкл.	20	24	21	48	43
Св. 25 до 50 вкл.	13	20	18	39	36
Св. 50 до 140 вкл.	9	15	12	28	25
Примечание – *n* - количество результатов параллельных определений, необходимых для получения окончательного результата измерений					

Таблица 2 – Значения пределов повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 5 до 25 вкл.	56	67
Св. 25 до 50 вкл.	36	56
Св. 50 до 140 вкл.	25	42

[1] Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата k=2.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 001/01.00301-2010/2013 об аттестации методики измерений массовой доли ванадия в почвах, грунтах, донных отложениях, отходах производства и потребления фотометрическим методом с фосфорной кислотой и вольфраматом натрия

на 2 листах

Таблица 3 – Значения критической разности при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Критическая разность[2] (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях при $n_1 = n_2 = 2$), $CD_{0,95}$, %
От 5 до 25 вкл.	59
Св. 25 до 50 вкл.	50
Св. 50 до 140 вкл.	34

Примечание - n_1 - количество результатов параллельных определений, полученных в первой лаборатории; n_2 - количество результатов параллельных определений, полученных во второй лаборатории.

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389-2, дата выдачи: 12.11.2012 г.) Т.Н. Попова

---

[2] Соответствует пределу воспроизводимости по РМГ 61-2003

gost.e-ecolog.ru