ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр
анализа и оценки техногенного
воздействия»



В.И.Цуканов
2012 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПРОБАХ ПОЧВ И ГРУНТОВ ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА АНАЛИЗАТОРЕ ЖИДКОСТИ «ФЛЮОРАТ-02» (М 03-03-2012)

ПНД Ф 16.1:2.21-98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1998 г.
(Издание 2012 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

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

Настоящее издание методики действует до выхода нового издания

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н. В.С.Талисманов

Разработчик:
ООО «Люмэкс-маркетинг»
Адрес: 195220, Санкт-Петербург,
ул. Обручевых, дом 1, литер Б

Почтовый адрес: BOX 1234, Санкт-Петербург, 190900
Телефон/факс: (812)335-03-36

Электронная почта: gost.e-ecolog.ru
Веб-сайт: gost.e-ecolog.ru

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли нефтепродуктов (далее - НП) в пробах почв и образцах грунта (песка) флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

Отбор, транспортирование и хранение проб почв и образцов грунта (песка), а также их подготовку проводят согласно соответствующим нормативным документам, например, ГОСТ 17.4.3.01, ГОСТ 17.4.4.02, ГОСТ 28168, ГОСТ 12071. Минимальная масса пробы (образца) должна составлять не менее 50 г.

Диапазон измерений массовой доли НП от 5 до $20 \cdot 10^3$ млн$^{-1}$ (от 0,005 до 20 мг/г). Влияние органических веществ, содержащихся в почве (грунте) устраняется в процессе пробоподготовки.

Методика не предназначена для анализа почв и грунтов, загрязнённых различными бензинами, керосинами, а также индивидуальными веществами – продуктами газоперерабатывающих заводов и предприятий оргсинтеза.

Примечание - Далее по тексту в отношении проб почв и образцов грунта (песка) применяется общая формулировка «проба почвы».

2 ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений – относительной расширенной неопределенности измерений при коэффициенте охвата 2 - приведены в табл.1.

Таблица 1 - Значения относительной расширенной неопределенности измерений

Диапазон измерений массовой доли нефтепродуктов, млн$^{-1}$	Относительная расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата k =2), $U_{отн}$, %
От 5 до 250 включ.	40
Св. 250 до $20 \cdot 10^3$ включ.	25

Примечания

1. Единица системы СИ 1 млн$^{-1}$ соответствует 1 мг/кг или 0,001 мг/г.

2. Относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата k=2 соответствует характеристике погрешности измерений - доверительным границам относительной суммарной погрешности измерений для доверительной вероятности P = 0,95.

3. Значения относительной расширенной неопределенности установлены на основе совокупности данных, полученных в 1997 - 2012 гг. При оценивании неопределенности измерений учитывалось смещение относительно ИК спектрометрического метода с градуировкой по растворам трёхкомпонентной смеси (37,5 % изооктана, 37,5 % гексадекана и 25 % бензола) в четыреххлористом углероде.

4. Бюджет неопределённости измерений приведен в приложении к свидетельству.

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

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства, материалы и растворы.

3.1 Средства измерений

Анализатор жидкости «Флюорат-02»	ТУ 4215-001-45549798-2008[1]
Весы лабораторные высокого или среднего класса точности с предельной нагрузкой не более 220 г и ценой деления (дискретностью отсчета) 0,01 г	ГОСТ Р 53228
Пипетки мерные с одной отметкой 2-го класса точности вместимостью 10 см^3	ГОСТ 29169
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 5, 10 см^3	ГОСТ 29227

[1] До 01.12.2008 – ТУ 4321-001-20506233-94.

Колбы мерные 2-50-2, 2-25-2 с притёртыми стеклянными пробками	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25 $см^3$ с притёртыми стеклянными пробками	ГОСТ 1770
Государственный стандартный образец состава раствора нефтепродуктов в гексане (1 $мг/см^3$, расширенная относительная неопределенность аттестованного значения (коэффициенте охвата $k = 2$) не более 3 %)	ГСО 7950-2001

Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками. Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.2 Вспомогательные устройства и материалы

Сито с размером отверстий 1 мм	ГОСТ Р 51568
Фарфоровая ступка с пестиком	ГОСТ 9147
Перемешивающее устройство (например, типа ПЭ-6300, 6410, 6500 или аналогичное)	
Колонка хроматографическая стеклянная (внутренний диаметр 10 мм, длина 20 см) с пришлифованной стеклянной пробкой	
Колбы плоскодонные вместимостью 100 $см^3$ с пришлифованной стеклянной пробкой (П-1-100-29/32)	ГОСТ 25336
Фарфоровая чашка или	ГОСТ 9147
Кварцевая чашка	ГОСТ 19908
Кальций хлористый обезвоженный (осушитель для эксикатора), ч.	ТУ 6-09-4711-81
Эксикатор	ГОСТ 25336
Стаканы лабораторные термостойкие вместимостью 50 и 100 $см^3$ типа В-1	ГОСТ 25336

Воронка химическая	ГОСТ 25336
Стеклянный стаканчик для взвешивания	ГОСТ 25336

Муфельная печь любого типа, обеспечивающая поддержание температуры в диапазоне 150 °С – 600 °С с точностью до ±25 °С

Фильтры «красная лента»	ТУ 2642-001-13927158-2003
Вата медицинская гигроскопичная	ГОСТ 5556
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709

3.3 Реактивы

Гексан для УФ-спектроскопии, оптическая плотность на длине волны 200 нм не более 0,5, например сорт 1 ос.ч. производства фирмы «Криохром», проверенный на чистоту согласно п.8.2.

Хлороформ, х.ч. или ч.д.а. или	ГОСТ 20015
Хлористый метилен, х.ч. или ч.д.а.	ГОСТ 9968

Оксид алюминия для хроматографии, фракция 50 - 150 мкм, например, производства фирмы «Флука», кат. номер 06300

Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

3.4 Приготовление растворов

Посуда для приготовления растворов должна быть подготовлена в соответствии с Приложением А.

3.4.1 Раствор нефтепродуктов в гексане с массовой концентрацией 100 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 5 см^3 стандартного образца состава раствора нефтепродуктов в гексане (1 мг/см^3), разбавляют гексаном до метки и тщательно перемешивают. Раствор устойчив не менее 3 месяцев при хранении в холодильнике в колбе с пришлифованной стеклянной пробкой в условиях, исключающих испарение растворителя.

3.4.2 Раствор для градуировки анализатора, массовая концентрация НП 10 мг/дм^3

5 см^3 раствора нефтепродуктов в гексане, приготовленного по 3.4.1, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, разбавляют гексаном до метки и тщательно перемешивают. Раствор устойчив не менее 3 месяцев при хранении в холодильнике в колбе с пришлифованной стеклянной пробкой в условиях, исключающих испарение растворителя.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Флуориметрический метод измерений массовой доли НП в почве заключается в последовательном проведении следующих операций:

- экстракции НП из навески, взятой из пробы почвы, гексаном (метод А), либо хлористым метиленом или хлороформом (метод Б);
- очистки экстракта методом колоночной хроматографии;
- измерении массовой концентрации НП в очищенном экстракте на анализаторе жидкости «Флюорат-02» с использованием градуировочной характеристики, полученной с использованием градуировочных растворов;
- вычислении массовой доли НП.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на анализатор жидкости «Флюорат-02».

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и показавшего удовлетворительные результаты при выполнении процедур контроля качества результатов измерений (см. раздел 12).

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (20 ± 5)°С;
- атмосферное давление 84.0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25°С;
- напряжение в сети (220 ± 22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка проб к анализу, контроль чистоты посуды согласно Приложению А, контроль чистоты растворителей, подготовка хроматографической колонки и градуировка анализатора «Флюорат-02».

8.1 Подготовка пробы

Влажные почвы и грунты высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, измельчают в фарфоровой ступке и просеивают через сито 1 мм.

8.2 Проверка чистоты гексана

Проверку чистоты гексана проводят с использованием значений сигналов «J0» и «J1», которые были занесены в градуировочную таблицу при градуировке анализатора по 8.3. Используя эти

данные, вычисляют минимально определяемое значение массовой концентрации НП в гексане ($C_{мин}$, мг/дм^3)

$$C_{мин} = 0,1 \cdot \frac{J_0}{J_1 - J_0} \cdot C_{НП}, \quad (1)$$

где J_0 - измеренное значение фонового сигнала («J0»);

J_1 - измеренное значение сигнала градуировочного раствора массовой концентрации НП 10 мг/дм^3 («J1»);

$C_{НП}$ - массовая концентрация НП градуировочного раствора (10 мг/дм^3).

Гексан пригоден для выполнения определения массовой доли НП, если полученное значение $C_{мин}$ не превышает 0,1 мг/дм^3 при анализе незагрязненных или слабо загрязненных нефтепродуктами почв и 0,5 мг/дм^3 при анализе загрязненных почв. В противном случае растворитель необходимо заменить.

Примечание - Порядок работы на анализаторах модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» приведен в Приложении Б.

8.3 Градуировка анализатора

При градуировке анализатора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 1, а в канале регистрации - светофильтр № 3.

Градуировку анализатора осуществляют путем измерений сигналов флуоресценции чистого растворителя (гексана) и раствора нефтепродуктов в гексане массовой концентрации 10 мг/дм^3 (см. 3.4.2).

Входят в меню «Градуировка», устанавливают C0=0 и C1=10,00. При помощи клавиш со стрелками переводят курсор на ячейку со значением параметра «J0», в кюветное отделение помещают кювету с гексаном и регистрируют значение фонового сигнала «J0» нажатием клавиши «Ent». Проверяют чистоту кюветы, для этого заполняют кювету новой порцией гексана и измеряют сигнал, как описано выше. Если по сравнению с предыдущим значением происходит уменьшение сигнала «J0» более чем на 10%, процесс повторяют (обычно кювета отмывается за 1 – 2 раза). Затем переводят курсор на ячейку со значением параметра «J1», в кюветное отделе-

ние помещают кювету с градуировочным раствором массовой концентрации НП 10 мг/дм^3 и регистрируют значение сигнала нажатием клавиши «Ent». При этом значения параметров «С2» - «С6» и «J2» - «J6» должны быть равны нулю.

8.4 Проверка приемлемости градуировочной характеристики

Для проверки приемлемости градуировочной характеристики готовят 1 - 2 контрольных раствора с массовой концентрацией НП от 1 до 10 мг/дм^3, для чего отбирают соответствующие аликвоты раствора НП с массовой концентрацией 100 мг/дм^3 (см.3.4.1) объемом $V_к$, см^3, ($0,5<V_к<5$) в сухую чистую мерную колбу вместимостью 50 см^3, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают. Массовую концентрацию НП в полученных растворах ($C_к$, мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$C_к = \frac{100 \cdot V_к}{50} = 2 \cdot V_к, \qquad (2)$$

Измеряют массовую концентрацию НП в контрольных растворах в режиме «Измерение». Градуировочная характеристика признается приемлемой, если измеренное значение массовой концентрации НП в контрольных растворах отличается от $C_к$ не более чем на ±10 %. В противном случае контролируют чистоту посуды и заново готовят контрольные растворы. При повторных неудовлетворительных результатах проверки градуировку анализатора повторяют.

При ожидаемом значении массовой концентрации НП в экстракте менее 1 мг/дм^3 (анализ проб, в которых предполагаемое содержание нефтепродуктов не превышает 25 млн$^{-1}$) проводят дополнительную проверку приемлемости градуировочной характеристики. С этой целью готовят 1 - 2 контрольных массовой концентрации НП от 0,2 до 1,0 мг/дм^3, для чего отбирают $V_к$, см^3 ($1 < V_к < 5$) раствора нефтепродуктов массовой концентрации 10 мг/дм^3 в сухую чистую мерную колбу вместимостью 50 см^3, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают. Массовая концентрация НП в полученном контрольном растворе ($C_к$, мг/дм^3) составляет

$$C_к = \frac{10 \cdot V_к}{50} = 0{,}2 \cdot V_к. \quad (3)$$

Измеряют массовую концентрацию НП в полученных растворах в режиме «Измерение». Градуировочную характеристику признают приемлемой, если измеренное значение массовой концентрации НП в контрольных растворах отличается от $C_к$ не более чем на ± 20 % в диапазоне от 0,2 до 0,5 мг/дм^3 включительно и ±10 % при более высоких значениях. В противном случае контролируют чистоту посуды и заново готовят контрольные растворы для градуировки. При повторных неудовлетворительных результатах проверки градуировку анализатора повторяют.

Примечание - Гексан, используемый для приготовления контрольных растворов, должен удовлетворять требованиям, изложенным в 8.2 для слабозагрязненных почв.

8.5 Проверка чистоты экстрагента (хлористого метилена или хлороформа)

В стеклянный стаканчик вместимостью 50 см^3 помещают 20 см^3 хлористого метилена или хлороформа и досуха выпаривают в токе воздуха. Остаток растворяют в 5 см^3 гексана и измеряют массовую концентрацию НП на анализаторе жидкости «Флюорат-02» в режиме «Измерение». Для проведения анализа незагрязненных или слабо загрязненных почв используют экстрагент, массовая концентрация НП в котором не превышает 0,1 мг/дм^3, а для анализа загрязненных почв - 0,5 мг/дм^3.

При невыполнении этого условия экстрагент очищают в соответствии с Приложением В.

8.6 Подготовка хроматографической колонки

8.6.1 Подготовка оксида алюминия

Оксид алюминия прокаливают в фарфоровой или кварцевой чашке в муфельной печи при 500°С – 600°С в течение 4 часов. Охлаждают в печи до температуры 150°С - 200°С, помещают в эксикатор с осушителем (безводным хлористым кальцием) и охлаждают

до комнатной температуры. Оксид алюминия быстро переносят в предварительно взвешенный стеклянный сосуд с пришлифованной пробкой, взвешивают и добавляют дистиллированную воду в количестве 4 % от массы оксида. Сосуд закрывают стеклянной пробкой, тщательно перемешивают содержимое интенсивным встряхиванием и выдерживают перед употреблением в течение суток.

Срок хранения в эксикаторе, заполненном осушителем (безводным хлористым кальцием), в посуде с пришлифованной пробкой, 1 месяц.

8.6.2 Подготовка хроматографической колонки

Стеклянную хроматографическую колонку готовят непосредственно перед проведением очистки экстракта.

При заполнении колонки используют воронку для того, чтобы оксид алюминия не попал на шлиф. По этой же причине уровень гексана всегда должен быть ниже шлифа. При заполнении и в процессе работы с колонкой не допускают осушения сорбента, для чего поддерживают над оксидом алюминия слой растворителя.

Приготовленную колонку используют однократно.

В носик колонки помещают небольшое количество ваты, предварительно промытой хлористым метиленом либо хлороформом. В чистом стаканчике взвешивают 2 г оксида алюминия, подготовленного по 8.6.1, приливают к нему 10 $см^3$ гексана, перемешивают до получения однородной суспензии и в несколько приемов переносят в колонку, при необходимости добавляя в стаканчик новые порции гексана.

После заполнения колонку с оксидом алюминия промывают 15 $см^3$ гексана. Последние порции гексана (3-4 $см^3$) собирают в кювету и измеряют массовую концентрацию нефтепродуктов, которая не должна превышать 0,1 мг/$дм^3$. В противном случае промывку колонки гексаном продолжают до достижения вышеуказанного значения. Подготовленную колонку закрывают пробкой для сохранения уровня гексана.

8.6.3 Контроль условий элюирования НП

В стеклянный стаканчик вместимостью 50 см^3 помещают 1 см^3 раствора НП в гексане массовой концентрации 100 мг/дм^3 (см. 3.4.1) и 4 см^3 гексана. Перемешивают и количественно переносят в хроматографическую колонку (см. 8.6.2), собирая элюат в мерный цилиндр вместимостью 25 см^3 с пришлифованной стеклянной пробкой. Стаканчик промывают небольшими порциями гексана, помещая каждую порцию в хроматографическую колонку. Общий объем элюата должен составлять 25 см^3. Расчётное значение массовой концентрации НП в элюате ($C_к$) составляет 4 мг/дм^3.

После тщательного перемешивания определяют массовую концентрацию нефтепродуктов в полученном элюате в режиме «Измерение» и вычисляют коэффициент извлечения НП после прохождения через колонку:

$$\eta = \frac{X_к}{C_к}, \qquad (4)$$

где η - коэффициент извлечения НП;

$X_к$ - массовая концентрация НП в гексановом растворе, измеренная на анализаторе, мг/дм^3;

$C_к$ - расчетное значение массовой концентрации НП в элюате (4 мг/дм^3).

Контроль проводят не менее двух раз, каждый раз заново подготавливая колонку. Сорбент пригоден к использованию, если оба результата находятся в диапазоне от 0,75 до 1,05. В противном случае оксид алюминия готовят заново по 8.6.1, увеличивая количество добавляемой дистиллированной воды (например, 5 % от массы оксида), с последующим контролем условий элюирования, как описано выше.

Среднее арифметическое полученных значений коэффициента извлечения используют при обработке результатов измерений (раздел 10) при условии, что расхождение полученных значений не превышает 0,10. В противном случае находят и устраняют причины нестабильности и заново определяют коэффициент извлечения.

Контроль условий элюирования НП в гексане проводят перед использованием каждой новой партии сорбента.

9 ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При измерениях проводят следующие операции: экстракцию НП из навески, взятой от пробы, при необходимости очистку экстракта на хроматографической колонке и измерение массовой концентрации НП в экстракте (элюате).

9.1 Экстракция нефтепродуктов из пробы

В зависимости от типа загрязнения почв (грунтов) проводят экстракцию НП из навески пробы гексаном (метод А, 9.1.1) или хлористым метиленом или хлороформом (метод Б, 9.1.2). Метод А рекомендуется использовать при работе с пробами свежезагрязненных и фоновых (незагрязненных) почв, а также с пробами почв, для которых экспериментальным способом установлено, что результаты, получаемые обоими методами, различаются незначимо. В остальных случаях используют метод Б.

9.1.1 Метод А (экстракция НП гексаном)

Навеску пробы, подготовленной по 8.1, массой от 0,9 до 1,1 г, взятую с точностью до ±0,01 г, помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3.

К навеске почвы добавляют при помощи пипетки 10 см^3 гексана. Колбу неплотно закрывают стеклянной пробкой, устанавливают на перемешивающее устройство и интенсивно перемешивают в течение 15 мин. Полученный экстракт фильтруют декантацией через подготовленный фильтр «красная лента»[1] в мерную колбу вместимостью 25 см^3. К остатку в колбе добавляют 10 см^3 гексана, неплотно закрывают стеклянной пробкой, устанавливают на перемешивающее устройство и интенсивно перемешивают в течение 5 мин.

[1] Перед использованием фильтр промывают двумя порциями гексана по 5 см^3 и измеряют остаточную концентрацию нефтепродуктов во второй порции. Если эта концентрация близка к нулю (не более 0,1 мг/дм^3), то фильтр пригоден для фильтрования пробы. В противном случае требуется дальнейшее промывание фильтра гексаном.

Полученный экстракт фильтруют через тот же фильтр «красная лента» в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, объединяя фильтраты. Затем содержимое колбы доводят до метки гексаном, перемешивают и измеряют массовую концентрацию НП в режиме «Измерение» анализатора жидкости «Флюорат-02». Одновременно фиксируют значение коэффициента пропускания «Т», которое наряду с измеренным значением массовой концентрации НП выводится на дисплей анализатора.

Исходя из полученных значений коэффициента пропускания, принимают решение о необходимости очистки экстракта на хроматографической колонке и величине аликвоты экстракта пробы, которую используют для нанесения на колонку.

- если коэффициент пропускания экстракта «Т» больше 70 %, то переходят к 9.3;
- если коэффициент пропускания экстракта «Т» составляет от 20 % до 70 %, то экстракт разбавляют, для чего в сухую мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ отбирают аликвоту экстракта (рекомендуемый объем 1 $см^3$) и доводят до метки гексаном (K_1). Измеряют массовую концентрацию НП в разбавленном экстракте по 9.3;
- если коэффициент пропускания экстракта «Т» составляет от 5 % до 20 %, то аликвоту экстракта (рекомендуемый объем 5 $см^3$) очищают на хроматографической колонке по 9.2;
- если коэффициент пропускания экстракта «Т» менее 5 %, то аликвоту экстракта (рекомендуемый объем от 1 до 2 $см^3$) очищают на хроматографической колонке согласно 9.2.

При очистке экстракта на хроматографической колонке одновременно готовят холостую пробу, пропуская 10 $см^3$ гексана через колонку по 9.2.

Примечание - Массовая концентрация НП в экстракте холостой пробы должна составлять не более 50 % от значения массовой концентрации НП в экстракте анализируемой пробы почвы с учетом его разбавления.

9.1.2 Метод Б (экстракция НП хлористым метиленом или хлороформом)

Навеску пробы, подготовленную по 8.1, массой от 0,9 до 1,1 г, взятую с точностью до ±0,01 г, помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3.

При помощи пипетки добавляют к ней 10 см^3 хлористого метилена (хлороформа). Колбу неплотно закрывают стеклянной пробкой, устанавливают на перемешивающее устройство и интенсивно перемешивают в течение 15 мин. Полученный экстракт фильтруют декантацией через подготовленный фильтр «красная лента». Фильтрат собирают в стеклянный стаканчик вместимостью 50 см^3. К остатку в колбе добавляют 10 см^3 хлористого метилена (хлороформа), неплотно закрывают стеклянной пробкой, устанавливают на перемешивающее устройство и повторно перемешивают в течение 5 мин. Полученный экстракт фильтруют через тот же фильтр «красная лента», объединяя фильтраты. Полученный раствор выпаривают досуха в токе воздуха. Сухой остаток растворяют в 5 см^3 гексана и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3, ополаскивая стаканчик несколько раз небольшими порциями гексана. Затем содержимое колбы доводят до метки гексаном и перемешивают. Отбирают аликвоту полученного раствора (рекомендуемый объем 1 – 5 см^3) и очищают на хроматографической колонке по 9.2.

Одновременно готовят холостую пробу. Для этого в стеклянный стаканчик вместимостью 50 см^3 помещают 20 см^3 хлористого метилена (хлороформа) и проводят через все стадии подготовки.

Массовая концентрация НП в элюате холостой пробы должна составлять не более 50 % от значения массовой концентрации НП в элюате анализируемой навески пробы почвы с учетом его разбавления по 9.3.

9.2 Очистка экстракта

Аликвоту гексанового экстракта пробы, подготовленного по 9.1.1 или 9.1.2, количественно переносят на хроматографическую колонку, приготовленную по 8.6. Колонку промывают гексаном и собирают элюат в мерный цилиндр вместимостью 25 см^3 с пришлифо-

ванной стеклянной пробкой до общего объема 25 см^3 (K_2). Полученный элюат тщательно перемешивают и измеряют в нем концентрацию нефтепродуктов согласно 9.3.

9.3 Измерение массовой концентрации НП

Массовую концентрацию НП в гексановом экстракте или элюате анализируемой навески пробы, а также в холостой пробе определяют в режиме «Измерение» анализатора жидкости «Флюорат-02». Одновременно фиксируют коэффициент пропускания раствора «Т», который выводится на дисплей анализатора при измерении концентрации.

Если измеренное значение массовой концентрации НП оказывается больше 10 мг/дм^3, или значение «Т» меньше 70 %, то экстракт (элюат) разбавляют, для чего в сухую мерную колбу вместимостью 25 см^3 отбирают аликвоту (рекомендуемый объем 2,5 см^3) экстракта (элюата) и доводят до метки гексаном (K_3). Измеряют массовую концентрацию НП в полученном растворе, контролируя коэффициент пропускания, как описано выше.

Переходят к обработке результатов измерений согласно разделу 10.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую долю НП в пробе почвы X (млн$^{-1}$) при работе без очистки экстракта на хроматографической колонке (9.1.1) вычисляют по формуле

$$X = \frac{C_{изм} \cdot V_г \cdot K_1}{m}, \qquad (5)$$

где $C_{изм}$ - массовая концентрация НП в гексановом экстракте, измеренная по 9.1.1 или 9.3, мг/дм^3;

$V_г$ - суммарный объем гексанового экстракта (25 см^3);

K_1 - коэффициент разбавления экстракта по 9.1.1 или 9.3 (соотношение объемов полученного разбавленного экстракта и аликвоты исходного). Если экстракт не разбавляют, то $K_1 = 1$;

m - масса почвы, взятая для анализа, г.

При работе с применением очистки экстракта на хроматографической колонке (9.2) массовую долю НП в пробе почвы X (млн$^{-1}$) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(C_{изм} \cdot K_2 \cdot K_3 - C_{хол}) \cdot V_г}{m \cdot \eta}, \qquad (6)$$

где $C_{изм}$ - массовая концентрация НП в элюате, измеренная по 9.3, мг/дм^3;

$C_{хол}$ - массовая концентрация НП в элюате холостой пробы, измеренная по 9.3, мг/дм^3;

K_2 - коэффициент разбавления экстракта при очистке по 9.2, равный отношению объемов полученного элюата (25 см^3) и аликвоты экстракта, взятой для очистки (от 1 до 5 см^3);

K_3 - дополнительное разбавление элюата по 9.3 (соотношение объемов полученного разбавленного элюата и аликвоты исходного). Если элюат не разбавляют, то $K_3 = 1$;

η - коэффициент извлечения НП (см.8.6.3);

$V_г$ - объем гексанового экстракта по 9.1.2 (25 см^3);

m - масса почвы, взятая для анализа, г.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в полном формате представляют в виде: $(X \pm U)$ млн$^{-1}$ (или $(X \pm U)$ мг/г) ; k=2

где X - результат измерений, полученный в соответствии с разделом 10, млн$^{-1}$;

U - значение расширенной неопределенности измерений при коэффициенте охвата k=2, млн$^{-1}$, рассчитываемое по формуле

$$U = 0{,}01 \cdot U_{отн} \cdot X. \qquad (7)$$

Значения $U_{отн}$ приведены в таблице 1.

Примеры записи числовых значений:

(5 ± 2) млн$^{-1}$; (150 ± 60) млн$^{-1}$;

$(0{,}65 \pm 0{,}16) \cdot 10^3$ млн$^{-1}$; $(3{,}5 \pm 0{,}9)\ 10^3$ млн$^{-1}$;

$(11 \pm 3) \cdot 10^3$ млн$^{-1}$ или (11 ± 3) мг/г; $(20 \pm 5)\ 10^3$ млн$^{-1}$.

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений предусматривает:

- контроль стабильности градуировочной характеристики;
- контроль повторяемости результатов измерений.
- контроль стабильности результатов измерений.

Периодичность контроля устанавливает лаборатория, применяющая методику.

Для подтверждения правильности применения методики (в частности, на этапе её внедрения, при обучении специалистов) рекомендуется использовать метод добавок (Приложение Г).

12.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят после смены стандартных образцов и реактивов, но не реже одного раза в месяц. Контрольные растворы готовят согласно 8.4.

Измеряют массовую концентрацию НП в контрольных растворах в режиме «Измерение» с использованием градуировочной характеристики, заложенной в память анализатора. Градуировочная характеристика признается стабильной, если отклонение измеренного значения массовой концентрации НП от заданного значения не превышает ±20 % в диапазоне от 0,2 до 0,5 мг/дм^3 включительно и ±10 % в диапазоне свыше 0,5 до 10 мг/дм^3).

Если отклонение превышает указанное значение, устанавливают и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам. В случае необходимости градуировку анализатора проводят заново.

12.3 Контроль повторяемости результатов измерений

От пробы почвы (грунта) берут две равные навески и анализируют их в точном соответствии с методикой, получая в одинаковых условиях два единичных результата измерений X_1 и X_2 (млн$^{-1}$).

Результаты контроля признают удовлетворительными, если

$$100 \cdot \frac{|X_1 - X_2|}{\bar{X}} \le r, \qquad (8)$$

где r - предел повторяемости, приведенный в таблице 2, %;

$\bar{X}$ - среднее арифметическое значение двух единичных результатов измерений X_1 и X_2, млн$^{-1}$.

Таблица 2

Диапазон измерений массовой доли НП, млн$^{-1}$	Предел повторяемости (допускаемое относительное расхождение результатов двух единичных измерений при P = 0,95), r, %
От 5 до 250 включ.	28
Св. 250 до $20 \cdot 10^3$ включ.	15

13 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 12.1.019-2009	Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
ГОСТ Р 51568-99	Сита лабораторные из металлической проволочной сетки. Технические условия
ГОСТ Р 53228-2008	Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания
ГОСТ 12.0.004-90	Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.
ГОСТ 12.1.004-91	Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования
ГОСТ 12.1.005-88	Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
ГОСТ 12.1.007-76	Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.009-83	Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание
ГОСТ 17.4.3.01-83	Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб
ГОСТ 17.4.4.02-84	Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа
ГОСТ 1770 - 74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
ГОСТ 5556-81	Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 9147-80	Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
ГОСТ 9968-86	Метилен хлористый технический. Технические условия
ГОСТ 12071-2000	Грунты. Отбор, упаковка, транспортирование и хранение образцов
ГОСТ 19908-90	Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия
ГОСТ 20015-88	Хлороформ. Технические условия
ГОСТ 25336-82	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 28168-89	Почвы. Отбор проб
ГОСТ 29169 - 91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки мерные с одной отметкой
ГОСТ 29227 - 91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(рекомендуемое)
ПОДГОТОВКА ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДЫ

При выполнении измерений массовой доли НП необходимо особенно тщательно соблюдать чистоту химической посуды, руководствуясь следующими правилами.

А.1 Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированную серную кислоту. КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ использовать для мытья соду, щелочи, все виды синтетических моющих средств, хромовую смесь.

А.2 Не рекомендуется мыть кюветы кислотой. Для мытья кювет рекомендуется использовать ацетон и гексан.

А.3 Посуду предварительно отмывают водопроводной водой, затем в нее наливают приблизительно на 1/2 объема кислоту (см. А.1) и тщательно обмывают ею всю внутреннюю поверхность, а затем выливают в специальный сосуд. Пипетки при помощи груши несколько раз заполняют кислотой выше метки. После обработки кислотой посуду промывают водопроводной водой (не менее 5 раз) и окончательно ополаскивают дистиллированной водой (2-3 раза), а затем высушивают при комнатной температуре. Сушка посуды даже при 105 °С – 110 °С может привести к «присыханию» остаточных количеств НП к стенкам посуды и последующему завышению сигнала фонового раствора. Высушенную посуду промывают не менее 2-3 раз гексаном.

А.4 Перед использованием всю посуду проверяют на чистоту, для чего ее промывают гексаном, сливают его в кювету и при отсутствии в памяти прибора градуировочной характеристики измеряют «J0» в режиме «Градуировка». Полученное значение не должно отличаться от значения «J0», полученного при проверке чистоты гексана (8.2) более чем на 10 %. При наличии в памяти прибора градуировочной характеристики по 8.3 измеряют остаточную массовую концентрацию НП в гексане в режиме «Измерение». Если концентрация не более 0,05 мг/дм^3, посуда пригодна к использованию. В противном случае промывку гексаном следует продолжить.

А.5 Для каждого раствора необходимо использовать свою пипетку. Раствор из колбы наливают в стаканчик и из него набирают в пипетку. ЗАПРЕЩАЕТСЯ погружать пипетку во весь объем раствора во избежание загрязнения.

А.6 Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения нефтепродуктов.

А.7 КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ смазывать шлифы всеми видами смазок. Если смазка присутствует, то ее обязательно удаляют. Для этого ее сначала снимают механически фильтровальной бумагой, затем шлифы замачивают на несколько часов в хлороформе. После этого посуду моют водой и серной кислотой, тщательно прополаскивают водой и обрабатывают шлифы органическим растворителем, например, ацетоном, четыреххлористым углеродом, хлороформом.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)
ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРОВ ЖИДКОСТИ МОДИФИКАЦИЙ «ФЛЮОРАТ-02-1» И «ФЛЮОРАТ-02-3»

Б.1 Проверка чистоты гексана

Устанавливают в кюветное отделение кювету с гексаном и нажимают клавишу «Ф». Записывают полученное значение ($Ф_{гекс}$). Помещают в кюветное отделение кювету с раствором НП в гексане массовой концентрации $С_{нп}$ = 10 мг/дм^3 и нажимают клавишу «Ф». Записывают полученное значение ($Ф_{нп}$). Минимально определяемую концентрацию НП в гексане ($С_{мин}$, мг/дм^3) рассчитывают по формуле (1), где J0= $Ф_{гекс}$, J1= $Ф_{нп}$.

Если значение градуировочного множителя «А» известно, то минимально определяемое значение массовой концентрации НП в гексане можно вычислить при помощи соотношения:

$$C = 0{,}1 \cdot Ф_{гекс} \cdot A . \qquad (Б.1)$$

Б.2 Градуировка анализатора измерение

Настройку режима «Фон» производят при помощи растворителя. Для этого помещают в кюветное отделение кювету с гексаном и нажимают клавишу «Ф». Для градуировки анализатора используют раствор НП в гексане массовой концентрации 10 мг/дм^3. Устанавливают значение параметра С = 10,00. В кюветное отделение помещают кювету с градуировочным раствором (массовая концентрация НП 10 мг/дм^3) и нажимают клавишу «Г». При этом на табло высвечивается значение градуировочного множителя «А».

Массовую концентрацию НП в образцах для проверки приемлемости градуировочной характеристики и экстрактах проб измеряют, помещая кювету с соответствующим образцом в кюветное отделение анализатора и нажимая клавишу «И». Измеренное значение высвечивается на табло. Пропускание образца фиксируют, нажимая клавишу «Т».

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(рекомендуемое)
ОЧИСТКА ЭКСТРАГЕНТОВ (ХЛОРИСТОГО МЕТИЛЕНА, ХЛОРОФОРМА)

Некоторые партии экстрагента не могут быть использованы для определения нефтепродуктов без предварительной очистки. Критерий необходимости такой очистки приведен в 8.5.

В.1 Очистка хлороформа

Для очистки хлороформ помещают в делительную воронку соответствующей вместимости и 2 - 3 раза промывают дистиллированной водой из расчета 50 - 60 $см^3$ на 1000 $см^3$ растворителя. Водные слои отбрасывают. Хлороформ переносят в бутыль из темного стекла и выдерживают 12 часов над слоем безводного хлорида кальция.

Высушенный хлороформ перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 60 °С – 62 °С, стабилизируют перегнанным этанолом из расчета 5 $см^3$ на 1000 $см^3$ хлороформа. Перегнанный хлороформ устойчив не более 2 недель.

В.2 Очистка хлористого метилена

Хлористый метилен перегоняют с активированным углем (из расчета 10 г на 1 $дм^3$ растворителя), собирая среднюю фракцию с температурой кипения 39 °С -40 °С.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(рекомендуемое)
ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ПРАВИЛЬНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

От пробы почвы берут две равные навески. Проводят анализ первой из них, получая результат измерений (X, млн$^{-1}$). Во вторую навеску вводят добавку НП в виде раствора в гексане таким образом, чтобы значение массовой доли увеличилось по сравнению с X на 50 % - 150 %.

Проводят анализ навески с добавкой, получая результат измерения (X', млн$^{-1}$). Результаты измерений массовой концентрации НП в обеих навесках получают в одинаковых условиях.

Массовую долю нефтепродуктов ($X_д$, млн$^{-1}$), вносимую добавкой, рассчитывают по формуле

$$X_д = \frac{C_o \cdot V_o}{m}, \qquad (Г.1)$$

где C_o - массовая концентрация нефтепродуктов в стандартном образце (растворе для градуировки), использованном для внесения добавки, мг/дм^3;

V_o - объем стандартного образца (растворе для градуировки), внесенного в качестве добавки, см^3;

m - масса навески, г.

Правильность применения методики считается подтверждённой при выполнении условия

$$|X' - X - X_д| \le K_д. \qquad (Г.2)$$

Норматив $K_д$ рассчитывают по формуле

$$K_д = 0{,}7 \cdot \sqrt{U_X^2 + U_{X'}^2} \qquad (Г.3)$$

где U_x и $U_{x'}$ - значения расширенной неопределенности (при $k = 2$) для навески без добавки и навески с добавкой НП соответственно, млн$^{-1}$, рассчитываемые по формулам

$$U_X = 0{,}01 \cdot U_{отн,X} \cdot X \text{ и } U_{X'} = 0{,}01 \cdot U_{отн,X'} \cdot X' \qquad (Г.4)$$

где $U_{отн,X}$ и $U_{отн,X'}$ - относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата k = 2 для навески без добавки и навески с добавкой соответственно, % (см. таб.1).

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

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

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

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

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

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

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

0515

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE
об аттестации методики (метода) измерений

№ 304/242-(01.00250-2008)-2012

Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и образцах грунтов (песков) флуориметрическим методом, разработанная ООО «Люмэкс-маркетинг» (199178, Российская Федерация, город Санкт-Петербург, Малый проспект Васильевского острова, дом 58, литер «А») и регламентированная в документе М 03-03-2012 «Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (Санкт-Петербург, 2012 г., 25 стр., проект ПНД Ф 16.1:2.21, редакция 2012 г.), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

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

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

Дата выдачи свидетельства 07.08.2012

Директор ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева — А.Н. Яков

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Диапазон измерений массовой доли нефтепродуктов (НП), млн$^{-1}$*	Относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата k =2**, $U_{отн}$***, %****
От 5,0 до 250 включ.	40
Св. 250 до 20·10^3 включ.	25

Примечания:

** Единица системы СИ 1 млн$^{-1}$ соответствует 1 мг/кг или 0,001 мг/г.*

*** Соответствует характеристике погрешности измерений- доверительным границам относительной суммарной погрешности измерений для доверительной вероятности P = 0,95.*

**** Установлено на основе совокупности данных, полученных в период с 1997 по 2012 гг. При оценивании неопределенности учитывалось смещение относительно референтной методики измерений, реализующей ИК спектрометрический метод с градуировкой по растворам трехкомпонентной смеси (37,5 % изооктана : 37,5 % гексадекана : 25 % бензола) в углероде четыреххлористом.*

***** Бюджет неопределённости измерений приведен в приложении к свидетельству.*

Нормативы

Наименование операции	№ пункта в методике измерений	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив
Проверка чистоты гексана	8.2	Массовая концентрация нефтепродуктов в гексане: - при анализе незагрязненных или слабо загрязненных НП почв и грунтов; - при анализе загрязненных НП почв и грунтов	$C_{изм}$=0,1 мг/дм^3 $C_{изм}$=0,5 мг/дм^3
Проверка чистоты кюветы	8.3	Модуль разности сигналов флуоресценции для двух порций чистого гексана, отнесенный к среднему арифметическому значению	10 %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	8.4	Модуль относительного отклонения найденного по градуировочной характеристике значения массовой концентрации НП в контрольном растворе от значения, приписанного этому раствору: - для диапазона 0,2-0,5 мг/дм^3 - для диапазона 0,5-10 мг/дм^3	20 % 10 %
Проверка чистоты экстрагента (хлороформа, хлористого метилена)	8.5	Массовая концентрация НП в экстрагенте: - при анализе незагрязненных или слабо загрязненных НП почв и грунтов; - при анализе загрязненных НП почв и грунтов.	$C_{изм}$=0,1 мг/дм^3 $C_{изм}$=0,5 мг/дм^3
Контроль условий элюирования	8.6.3	Отношение измеренного значения массовой концентрации НП в элюате к расчётному значению (4 мг/дм^3) Модуль разности коэффициентов извлечения, полученных на разных хроматографических колонках.	$0,75 \le \eta_{(3)} \le 1,05$ $\lvert\eta_1 - \eta_2\rvert \le 0,1$
Контроль стабильности градуировочной характеристики (ГХ)	12.2	Модуль относительного отклонения найденного по градуировочной характеристике значения массовой концентрации НП в контрольном растворе от значения, находящегося в памяти прибора: - для диапазона 0,2-0,5 мг/дм^3 - для диапазона 0,5-10 мг/дм^3	20 % 10 %
Контроль повторяемости результатов измерений	12.3	Модуль разности результатов двух единичных измерений массовой доли НП, отнесенный к среднему арифметическому: - для диапазона 5,0-250 млн$^{-1}$ - для диапазона 250-20·10^3 млн$^{-1}$	(при P = 0,95) 28 % 15 %
Подтверждение правильности применения методики методом добавки	Приложение Г	Определяется по формуле (Г.2) в М 03-03-2012	Определяется по формуле (Г.3) в М 03-03-2012

Руководитель НИО государственных эталонов в области физико-химических измерений — Л.А. Конопелько

Ведущий инженер — И.Ю. Ткаченко

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству об аттестации № 304/242 - (01.00250-2008) - 2012 от 07.08.2012

(на четырех листах), лист 1

Бюджет неопределенности измерений

Расчет расширенной неопределённости измерений проводился в соответствии с Руководством ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопрсделенности в аналитических измерениях», СПб 2002 г., второе издание.

Полное уравнение измерений (1) сформировано на основе приведенных в методике (Раздел 10) формул для вычисления массовой доли нефтепродуктов (НП) в пробах почв и образцах грунтов (песков)

$$X = \frac{(C_{изм} \cdot K_2 \cdot K_3 - C_{хол}) \cdot V_г}{m \cdot \eta} \cdot f_{НП} \cdot f_A \qquad (1)$$

где $C_{изм}$ - массовая концентрация НП в очищенном гексановом экстракте (элюате), мг/дм^3;

K_2 - коэффициент разбавления экстракта (соотношение объемов цилиндра и аликвоты экстракта, взятой для очистки на хроматографической колонке (см. 9.2 М 03-03-2012);

K_3 - коэффициент разбавления элюата (соотношение номинальной вместимости мерной колбы и аликвоты элюата, взятой для повторного разбавления (см. 9.2 М 03-03-2012);

$C_{хол}$ - массовая концентрация НП в элюате холостой пробы, мг/дм^3;

$V_г$ - объем гексанового экстракта, см^3 (см. 9.1.2 М 03-03-2012);

m - масса почвы (грунта), взятая для анализа, г;

η - коэффициент извлечения НП по 8.6.3 М 03-03-2012);

$f_{НП}$ - фактор, обусловленный возможной неадекватностью определяемого НП градуировочному веществу - маслу турбинному $Т_{22}$;

f_A - фактор, обусловленный разбросом результатов измерений массовой доли НП в условиях повторяемости.

Выражение (1) учитывает наибольшее количество факторов, влияющих на результат измерения, в том числе дополнительные (по отношению к приведенным в методике формулам) факторы $f_{НП}$ и f_A.

Относительная стандартная неопределённость конечного результата вычисляется исходя из квадратичной суммы относительных стандартных неопределённостей входных величин в полном уравнении измерений (с учётом коэффициентов чувствительности для первой составляющей) по формуле (2)

$$u_c^o = \sqrt{\left[u_B^2\right] + u_A^2} = \sqrt{\left[u_{()}^2 + u_{V_г}^2 + u_{m}^2 + u_{\eta}^2 + u_{мп}^2\right] + S_r^2} \qquad (2)$$

где u_B - относительная стандартная неопределенность (в %), оцениваемая по типу В,

u_A - относительная стандартная неопределенность (в %), оцениваемая по типу А, обусловлена разбросом результатов измерений массовой доли НП в условиях повторяемости.

Связь между $u_{()}$ и относительными стандартными неопределённостями величин в круглой скобке формулы (1) выражается следующим образом

$$u_{()} = \sqrt{\left[u_{C_{изм}}^2 + u_{K_2}^2 + u_{K_3}^2\right] \frac{(C_{изм} \cdot K_2 \cdot K_3)^2}{(C_{изм} \cdot K_2 \cdot K_3 - C_{хол})^2} + u_{C_{хол}}^2 \frac{(C_{хол})^2}{(C_{изм} \cdot K_2 \cdot K_3 - C_{хол})^2}} \qquad (3)$$

При соблюдении условий:

$C_{хол} \le 0{,}5 \cdot C_{изм}$ (см. 9.2 М 03-03-2012);

$u_{C_{изм}}$ =10 %, $u_{C_{хол}}$ =10 % (наибольшие возможные значения по 8.4. М 03-03-2012);

K_2=5 (см. 9.2 М 03-03-2012); u_{K_2} =1,2 % ;

K_3=10 (см. 9.3 М 03-03-2012); u_{K_3} =1,2 %;

принимаем $u_{\text{○}} = \sqrt{u_{C_{изм}} + u_{K_2} + u_{K_3}}$ (4).

Остальные составляющие формулы (2), оцениваемые по типу В, представляют собой: стандартную неопределенность измерения объема экстракта пробы u_{V_n} (в %); стандартную неопределенность измерения массы пробы u_m (в %); стандартную неопределенность, обусловленную очисткой экстракта на оксиде алюминия $u_{\text{○}}$ (в %); стандартную неопределенность, фактора, обусловливающего возможную неадекватность определяемого НП градуировочному веществу - маслу турбинному T_{22} (дефиниционная составляющая) $u_{НП}$ (в %).

Стандартная неопределенность измерений массовой концентрации НП на анализаторе жидкости «Флюорат-02» $u_{C_{изм}}$ (в %) обусловлена процедурой приготовления раствора для градуировки с массовой концентрацией НП $X_{рг}$ и неидеальной аппроксимацией градуировочной характеристики

$$u_{C_{изм}} = \sqrt{u^2_{X_{рг}} + u^2_{апр}} \qquad (5)$$

Приготовление раствора для градуировки с массовой концентрацией НП $X_{рг}$, (мг/дм^3) описывается выражением

$$X_{рг} = \frac{X_{ГСО} \cdot V_{ГСО} \cdot V_{100}}{V_1 \cdot V_2}, \qquad (6)$$

где $X_{ГСО}$ – массовая концентрация НП (масла турбинного T_{22}) в стандартном образце ГСО 7950-2001, равная 1,0 г/дм^3;

$V_{ГСО}$ – объем стандартного образца, взятый для приготовления раствора НП в гексане с массовой концентрацией 100 мг/дм^3, см^3;

V_1 – объем приготавливаемого раствора НП в гексане с массовой концентрацией 100 мг/дм^3, см^3;

V_{100} – объем раствора НП в гексане с массовой концентрацией 100 мг/дм^3, взятый для приготовления раствора для градуировки анализатора, см^3;

V_2 – объем раствора для градуировки с массовой концентрацией НП 10 мг/дм^3, см^3.

Относительная суммарная стандартная неопределенность приписанного значения массовой концентрации НП ($u_{X_{рг}}$) в растворе для градуировки, выраженная в процентах, вычислялась по формуле

$$u_{X_{рг}} = \sqrt{u^2_{ГСО} + u^2_{V_{ГСО}} + u^2_{V_1} + u^2_{V_{100}} + u^2_{V_2}} \qquad (7)$$

Относительные стандартные неопределённости в (7) вычислялись по формулам:

$$u_{ГСО} = \frac{\delta_{ГСО}}{2} (8), \qquad u_{V_{ГСО}} = \frac{\Delta(V_n)}{\sqrt{6} \cdot V_{ГСО}} \cdot 100 (9), \qquad u_{V_1} = \frac{\Delta(V_1)}{\sqrt{6} \cdot V_1} \cdot 100 \quad (10),$$

$$u_{V_{100}} = \frac{\Delta(V_n)}{\sqrt{6} \cdot V_{100}} \cdot 100 \qquad (11), \qquad u_{V_2} = \frac{\Delta(V_2)}{\sqrt{6} \cdot V_2} \cdot 100 \quad (12)$$

Вычисления проводились для следующих значений величин в формулах (8)-(12): $\delta_{ГСО}$=3 %, $V_{ГСО}$=5 см^3, $\Delta(V_n)$=0,05 см^3, V_1=50 см^3, $\Delta(V_1)$=0,12 см^3, V_{100}=5 см^3, $\Delta(V_n)$=0,05 см^3, V_2=50 см^3, $\Delta(V_2)$=0,12 см^3.

Вычисление $u_{апр}$ проводилось исходя из норматива приемлемости градуировочной характеристики, указанного в пункте 8.4 методики

$$u_{ap} = \frac{C_к - C_к^{изм}}{C_к} / 2. \qquad (13)$$

Относительная стандартная неопределенность объема экстракта пробы (u_{V_1}), формируется за счет применяемой мерной колбы и вычисляется по формуле

$$u_{V_1} = \frac{\Delta_{V_2}}{\sqrt{6} \cdot V_2} \cdot 100. \qquad (14)$$

Вычисление проводилось для следующего значения: V_2=25 см^3, Δ_{V_2}=0,08 см^3.

Относительная стандартная неопределенность u_m формируется, исходя из требований к допускаемой погрешности измерений массы навески, и вычисляется по формуле

$$u_m = \frac{100 \cdot \Delta_m}{\sqrt{3} \cdot m} \qquad (15)$$

Вычисление проводилось для среднего значения из регламентированного диапазона от 0,9 до 1,1 г: m=1 г, Δ_m=0,01 г.

Относительная стандартная неопределенность, обусловленная очисткой экстракта на оксиде алюминия (u_η)

$$u_\eta = \frac{S_{оч}}{\sqrt{m}} \qquad (16)$$

рассчитывалась, на основе оценки стандартного отклонения, относительных отклонений измеренных значений массовой концентрации НП в очищенном экстракте (элюате) от заданных значений.

При m=6 и η = 0,8 было получено $S_{оч}$=5,7 %.

Для оценивания относительной суммарной стандартной неопределенности, обусловленной возможной неадекватностью типа нефтепродукта градуировочному веществу, были использованы данные по расхождению результатов, полученных методом ИК-спектроскопии и флуориметрическим методом в ряде лабораторий, использующих оба метода. Расчет суммарной стандартной неопределенности ($u_{НП}$, %), выраженной в процентах, проведен по близким к расчетным робастным значениям, по формуле

$$u_{нп} = \sqrt{|H15|^2 + 1{,}5S_{H15}^2} \qquad (17)$$

для среднего $H15$, равного 10,3 %, и стандартного отклонения S_{H15}, равного 1,9 %. Данные приведены в отчете о метрологической аттестации методики измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (ООО "Люмэкс-маркетинг",СПб, 2012 г.)

u_A оценены на основании стандартных отклонений повторяемости, установленных при аттестации методики измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (М 03-03-97). Значения стандартных отклонений повторяемости, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений массовой доли НП, млн$^{-1}$	Относительное стандартное отклонение повторяемости S_r, %
От 5 до 250 включ.	10,1
Св. 250 до 20·10^3 включ.	5,5

В связи с тем, что согласно методике анализируют одну пробу, относительная стандартная неопределенность типа u_A принята равной S_r.

Относительная расширенная неопределённость: $U^0 = 2 \cdot u_C^0$ (18)

Значения составляющих неопределённости и результаты вычислений приведены в таблице 1.

Таблица 1 Составляющие неопределённости измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и образцах грунтов (песков)

Источник неопределенности	Тип оценки*)	Относительная стандартная неопределенность, %, для диапазонов массовой доли НП, млн$^{-1}$ *	
		от 5,0 до 250 вкл.	св. 250 до 20·10^3 вкл.
Определение массовой концентрации НП на анализаторе «Флюорат-02» $u_{\bigcirc}$, включая:		10	5,5
• *приготовление раствора для градуировки,* u_{x_p}	B	1,6	
• *неидеальная аппроксимация градуировочной характеристики,* $u_{апр}$	B	10	5
• *коэффициент разбавления экстракта,* u_{K_2}	B	-	1,2
• *коэффициент разбавления элюата,* u_{K_3}	B	-	1,2
Измерение объема экстракта, u_{V_2}	B	0,13	
Измерение массы навески пробы, u_m	B	0,64	
Коэффициент, учитывающий неполную очистку экстракта на колонке с оксидом алюминия, u_η	A	2,3	
Фактор, отражающий возможную неадекватность типа определяемого нефтепродукта градуировочному веществу, $u_{НП}$	A	10	
Разброс результатов измерений массовой доли НП в условиях повторяемости, S_r	A	10	5,5
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_C^0		18	13
Относительная расширенная неопределенность ($k = 2$), U^0		36	26
ПРИНЯТО		40	25

Примечание

**) Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений. Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.*

Ведущий инженер И.Ю. Ткаченко

gost.e-ecolog.ru