ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

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



И.Л.Феофанов

2010 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОБАХ ПОЧВ, ГРУНТОВ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ИЛОВ, ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.66-10

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2010 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит ФГУ «ФЦАО».

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).

Директор ФГУ «ФЦАО»  И.Л.Феофанов

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения ФГУ «ФЦАО» преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, отходов производства и потребления экстракционно-фотометрическим методом.

К АПАВ относятся соли карбоновых кислот, альфосульфанаты первичные и вторичные, сульфанаты карбоновых кислот, их эфиры и амиды, алкилсульфонаты, фосфор- и кремнийорганические соединения анионного типа.

Диапазон измерений массовой доли АПАВ от 0,2 до 100 млн$^{-1}$.

Если массовая доля АПАВ в анализируемой пробе превышает 5 млн$^{-1}$, то требуется разбавление вытяжки.

Определению не мешают моноэтаноламин, оптический отбеливатель, карбоксиметилцеллюлоза, сода, силикат натрия, сульфат натрия, триполифосфат натрия, ацетон, алифатические спирты, карбоновые кислоты.

Устранение мешающего влияния хлоридов, нитратов, роданидов и белков описано в п.9.

1 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на образовании комплексного соединения, окрашенного в синий цвет, при взаимодействии анионоактивных веществ с метиленовым синим, который экстрагируется хлороформом. Оптическую плотность измеряют при длине волны 650 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 мм.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

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.

Таблица 1 - Диапазон измерении, значения показателей точности, повторяемости и воспроводимости

Диапазон измерений (массовая доля), 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), $\sigma_{R_{x_\varphi}}$, %	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), $\pm\delta_{x_\varphi}$, %
От 0,2 до 5 вкл.	13	17,5	15	35	30
Св. 5 до 20 вкл.	9	12,5	11	25	22
Св. 20 до 100 вкл.	7	10	8	20	16
Примечание – *n* - количество результатов параллельных определений, необходимых для получения окончательного результата измерений					

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерений, оборудование и посуда

- Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр любого типа, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 650$ нм.

- Кюветы с толщиной оптического слоя 30 мм.

- Весы лабораторные аналитические общего назначения типа ВЛР-200 по ГОСТ 24104-2001.

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

[2] Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2 и n=2

- Сушильный шкаф с терморегулятором типа СНОЛ.
- Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1, 5, 10 $см^3$ по ГОСТ 29227-91.
- Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74.
- Воронки В-25-38 ХС по ГОСТ 25336-82.
- Воронки делительные ВД-1-250 ХС по ГОСТ 25336-82.
- Конические колбы вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 25336-82.
- Пробирки ПЗ-25 ХС по ГОСТ 25336.
- Стаканы Н-1 - 1000 ТХС; Н-2 - 2000 ТХС по ГОСТ 25336-82.
- Ступка фарфоровая по ГОСТ 9147-80.
- ГСО 8049-94 состава додецилсульфат натрия (молярная доля основного вещества 97-100%, относительная погрешность 0,2%).

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

2 Приборы должны быть поверены в установленные сроки.

3.2 Реактивы и материалы

- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198-75.
- Натрий додецилсульфат по ТУ 6-09-10-1405.
- Натрия гидроксид по ГОСТ 4328-77.
- Метиленовый синий.
- Хлороформ по ГОСТ 20015-88.
- Кислота серная по ГОСТ 4204-77.
- Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87.
- Бумага универсальная индикаторная ТУ 6-09-1181-76.
- Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678-86.

Примечание. 1. Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации х.ч. или чда.

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

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

4.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.00-76 и ПОТ Р М-004-97.

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

4.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.00479.

4.4 Помещение лаборатории должно соответствовать пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.00-83.

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

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

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

6 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающего воздуха (20±5)°С;

атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (630-800 мм рт.ст);

относительная влажность не более 80 % при t=25 °С;

напряжение сети (220±22) В;

частота переменного тока (50 ±1) Гц.

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»; ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность»; 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», ПНД Ф 12.4.2.1-99 «Отходы минерального происхождения. Рекомендации по отбору и подготовке проб. Общие положения» и другими нормативными документами, утверждёнными и применяемыми в установленном порядке.

При отборе проб составляется сопроводительный документ, в котором указывается:

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

номер пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра или фотоэлетроколориметра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

8.2 Приготовление вспомогательных реактивов

8.2.1 Приготовление нейтрального раствора метиленового синего

На аналитических весах взвешивают 0,35 г метиленового синего, навеску помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в темном месте до внешних изменений.

8.2.2 Приготовление кислотного раствора метиленового синего

На аналитических весах взвешивают 0,35 г метиленового синего, навеску помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 500 см^3 дистиллированной воды, добавляют 6,5 см^3 концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в темном месте до внешних изменений.

8.2.3 Приготовление фосфатного буферного раствора (pH=10)

На аналитических весах взвешивают 16,3308 г калия фосфорнокислого однозамещенного и растворяют в 1200 см^3 дистиллированной воды.

На аналитических весах взвешивают 5,04 г гидроксида натрия, растворяют в 630 см^3 дистиллированной воды.

Растворы хранят в темной склянке до внешних изменений, но не более 2-х месяцев.

Оба раствора смешивают в равных объемах непосредственно перед анализом.

8.3 Приготовление градуировочных растворов АПАВ

8.3.1 Приготовление основного раствора АПАВ с концентрацией 500 мкг/см^3

На аналитических весах взвешивают 0,500 г натрия додецилсульфата. Навеску помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в дистиллированной воде, добавляют 1 см^3 хлороформа. Объем раствора доводят до 1 дм^3 дистиллированной водой.

1 см^3 раствора содержит 500 мкг додецилсульфата натрия.

Раствор хранят при температуре 3-5°С в течение месяца в склянке с притертой пробкой.

8.3.2 Приготовление рабочего раствора АПАВ с концентрацией 1,0 мкг/см^3

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1 см^3 основного раствора АПАВ, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки.

1 $см^3$ раствора содержит 1 мкг додецилсульфата натрия.

Раствор готовят непосредственно перед анализом.

8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки определяемых компонентов с содержанием додецилсульфата натрия 1,0 - 25 мкг/100 $см^3$. Условия анализа, его проведение должны соответствовать пунктам 6, 9.

Состав и количество образцов для градуировки для построения градуировочных кривых приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления для образцов градуировки не превышает 2,8%.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Объем рабочего градуировочного раствора с С=1 мкг/$см^3$, помещаемый в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, $см^3$	Содержание додецилсульфата натрия, мкг/100 $см^3$
1	0,0	0,00
2	1,0	1,00
3	2,0	2,00
4	5,0	5,00
5	10,0	10,0
6	15,0	15,0
7	20,0	20,0

Объем растворов доводят в мерной колбе до 100 $см^3$ дистиллированной водой и анализируют в условиях анализа проб.

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

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абцисс – концентрацию АПАВ в мкг/100 $см^3$ раствора.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении следующего условия:

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

где X - результат контрольного измерения содержания АПАВ в образце для градуировки;

C - аттестованное значение массовой концентрации АПАВ 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 выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики 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: $|g_{max} - g_{min}| \leq 12\%$ 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, %.

Точная масса навески абсолютно сухой пробы почвы (г) рассчитывается по формуле:

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

где К – коэффициент пересчета (4).

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Навеску пробы от 1 до 5 г в зависимости от содержания АПАВ помещают в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$. В колбу приливают 25 $см^3$ 70% этилового спирта, нагретого до кипения, и смесь перемешивают 3 минуты.

Экстракт фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, объем фильтрата доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Для устранения мешающего влияния хлоридов, нитратов, роданидов и белков хлороформный экстракт промывают кислым раствором метиленового синего; сульфиды, полисульфиды и тиосульфаты окисляют добавлением 10,0 $см^3$ фосфатного буферного раствора, 2,0 $см^3$ раствора перекиси водорода с массовой долей 20 % и выдерживанием пробы в течение 5 минут.

Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ фосфорного буферного раствора, 5 $см^3$ водного раствора метилового синего, перемешивают и оставляют на 15 мин. Затем добавляют 8 $см^3$ хлороформа и воронку интенсивно встряхивают 1 мин. После расслоения жидкостей хлороформовый слой переносят в другую делительную воронку, содержащую 110 $см^3$ дистиллированной воды и 5 $см^3$ кислотного раствора метилового синего. Смесь встряхивают 1 мин и оставляют до расслоения жидкости. В первую воронку добавляют 5 $см^3$ хлороформа, взбалтывают в течение 1 мин и хлороформный экстракт также сливают во вторую делительную воронку. Третью экстракцию проводят аналогичным способом с 4 $см^3$ хлороформа. Затем содержимое второй воронки встряхивают в течение 1 мин и оставляют до расслоения жидкостей. Экстракт сливают в пробирку с притертой пробкой через воронку с кусочком ваты для отделения мути и измеряют оптическую плотность при длине волны λ=650 нм в кюветах с толщиной слоя 30 мм по отношению к хлороформу. Измеряют оптическую плотность контрольной пробы, не содержащей АПАВ, и вычитают из полученного значения оптической плотности пробы.

Содержание АПАВ находят по градуировочному графику.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Массовую долю анионных поверхностно-активных веществ X (млн$^{-1}$) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot K}{m_{абс.сух}} \qquad (6)$$

где C – содержание АПАВ, найденное по градуировочному графику, мкг;

$m_{абс.сух}$ – навеска анализируемой пробы, рассчитанная по формуле (5), г;

K – коэффициент разбавления вытяжки.

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$^{-1}$.

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, 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.

Примечание. При представлении результата измерения в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;

– способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

За результат измерений $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение 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.

При невыполнении условия (8) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений, и установления окончательного результата согласно раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

12.2 При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями, не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в таблице 3.

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

Таблица 3 - Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений при вероятности P=0,95

Диапазон измерений (*массовая доля*), млн$^{-1}$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя параллельными результатами измерений), r, %	Предел воспроизводимости (*относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях*), R, %
От 0,2 до 5 вкл.	36	49
Св. 5 до 20 вкл.	25	35
Св. 20 до 100 вкл.	20	28

12.3 Расхождение между средними арифметическими результатами измерений, 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 4.

Таблица 4 - Значения критической разности при вероятности Р=0,95

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Критическая разность[3] (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях при $n_1 = n_2 = 2$), $CD_{0,95}$, %
От 0,2 до 5 вкл.	42
Св. 5 до 20 вкл.	31
Св. 20 до 100 вкл.	22
Примечание - n_1 - количество результатов параллельных определений, полученных в первой лаборатории; n_2 - количество результатов параллельных определений, полученных во второй лаборатории.	

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

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

13.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Контроль погрешности 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 вытяжку анализируемой пробы делают добавку (С) и получают результат анализа рабочей пробы с добавкой (Х').

[3] Соответствует пределу воспроизводимости по РМГ 61-2003

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

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = | X' - X - С_д | \qquad (9)$$

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

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

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле

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

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

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 анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$К_к \le К \qquad (11)$$

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля 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

$$K_к = | X' - X |, \qquad (12)$$

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 $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - установленные в лаборатории при реализации методики значения характеристики погрешности результатов измерений массовой доли АПАВ 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:

$$K_к \leq K \qquad (14)$$

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

13.3 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

$$K_к = | C_{ср} - C | \qquad (15)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой доли АПАВ 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 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 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.

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

003229

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.03.03.12 / 2010

Методика выполнения измерений массовой доли анионных поверхностно-активных
наименование измеряемой величины; объекта
веществ (АПАВ) в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, отходов
производства и потребления экстракционно-фотометрическим методом,
и методов измерений
разработанная ФГУ «ФЦАО» (г. Москва),
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ,
по разработке методики выполнения измерений
теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией

Дата выдачи: 04.02.2010 г.

Срок действия: — —

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: unilm@unilm.ru

МЕТРОН

Приложение к свидетельству № 223.1.03.03.12 / 2010
об аттестации методики выполнения измерений
массовой доли анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ)
в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, отходов производства
и потребления экстракционно-фотометрическим методом

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, (массовая доля), 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), $\sigma_{R_{\bar{Y}}}$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95 и n=1), ± δ,%	Показатель точности[2] (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95 и n=2), $\pm \delta_{\bar{Y}}$,%
От 0,2 до 5 включ.	13	17,5	15	35	30
Св. 5 до 20 включ.	9	12,5	11	25	22
Св. 20 до 100 включ.	7	10	8	20	16

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

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости, воспроизводимости и критической разности при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, (массовая доля), млн$^{-1}$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %	Критическая разность[3] (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях при $n_1 = n_2 = 2$), $CD_{0,95}$, %
От 0,2 до 5 включ.	36	49	42
Св. 5 до 20 включ.	25	35	31
Св. 20 до 100 включ.	20	28	22

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

3 Контроль стабильности результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости и промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности, организуют и проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и РМГ 76-2004. Периодичность получения результатов контрольных процедур и формы их регистрации приводят в документах лаборатории, устанавливающих порядок и содержание работ по организации методов контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории.

Старший научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» Кочергина О.В.Кочергина

gost.e-ecolog.ru

[1] Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2
[2] Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2
[3] Соответствует пределу воспроизводимости по РМГ 61-2003