ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
_____ К.А. Сапрыкин
"25" июня 2008 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ КИСЛОТОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ ФОСФАТ-ИОНОВ В ПОЧВАХ, ГРУНТАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С АММОНИЕМ МОЛИБДЕНОВОКИСЛЫМ

ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.52-08

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2008 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»).

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

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб почв, грунтов, донных отложений, отходов для определения в них кислоторастворимых форм фосфат-ионов фотометрическим методом с аммонием молибденовокислым.

Диапазон определяемых содержаний от 25,0 до 500 мг/кг.

Если массовая доля фосфат-ионов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление вытяжки таким образом, чтобы массовая доля фосфат-ионов соответствовала регламентированному диапазону.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе соединений кремния, мышьяка, железа, устраняют в процессе анализа проб.

1 ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод измерения концентрации кислоторастворимых форм фосфат-ионов основан на образовании молибденовой сини при взаимодействии фосфат-ионов в кислой среде с аммонием молибденовокислым в присутствии восстановителя и последующем фотометрическом анализе окрашенного соединения при длине волны $\lambda = 700$ нм.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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 методики

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспризводимости), σ_R, %
От 25,0 до 100 включ.	25	10	12,5
Св. 100 до 500 включ.	15	6	7,5

*Соответствует относительной расширенной 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, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда и материалы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 700$ нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104-2001.

Гири. Общие технические условия по ГОСТ 7328-2001.

ГСО с аттестованным содержанием фосфат-ионов с погрешностью не более 1%, при P=0,95.

Колбы мерные 2-50(100,500,1000)-2 по ГОСТ 1770-74.

Пипетки градуированные 6(7)-1-5(10); 2-1-25(50) по ГОСТ 29227-91.

Цилиндры мерные 2-250; 1-100 по ГОСТ 1770-74.

Воронки В ХС по ГОСТ 25336-82.

Колбы конические Кн-2-100-18 ТХС по ГОСТ 25336-82.

Стаканы для взвешивания СВ по ГОСТ 25336-82.

Сита с отверстиями диаметром 1 мм по ГОСТ 6614-86.

Чашки фарфоровые по ГОСТ 9147-80.

Бюретки по ГОСТ 29252-91.

Фильтр обеззоленный «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

Ступка агатовая с пестиком.

Почвенный бур.

Крафт-пакеты.

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

3.2 Реактивы

Серная кислота по ГОСТ 4204-77.

Соляная кислота по ГОСТ 3118-77.

Хлорная кислота по ТУ6-09-2878-73.

Калий железосинеродистый 3-водный (жёлтая кровяная соль) по ГОСТ 4207-75.

Марганец сернокислый по ГОСТ 435-77.
Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.
Олово хлористое по ГОСТ36-78.
Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765-78.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
Все реактивы должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76 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 12.0.004-91.

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

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

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»; 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» или 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 фотоэлектроколориметра к работе проводят в соответствии с руководством по эксплуатации прибора.

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1. Приготовление раствора аммония молибденовокислого

25 г аммония молибденовокислого растворяют в 200 $см^3$ дистиллированной воды, нагретой до 60°С, раствор фильтруют. Одновременно 280 $см^3$ концентрированной серной кислоты разбавляют до 800 $см^3$ дистиллированной водой (кислоту вливают в воду малыми порциями при перемешивании). По охлаждении раствора в колбу вместимостью 1 $дм^3$ вносят 750 $см^3$ серной кислоты, к которому приливают раствор молибденовокислого аммония (при перемешивании) и по охлаждении раствора доводят объём до метки раствором молибденовокислого аммония. Раствор хранят в тёмной склянке до внешних изменений.

8.2.2. Приготовление раствора хлористого олова

0,25 г хлорида олова растворяют в 10 $см^3$ 10%-ого раствора соляной кислоты. Раствор готовят перед проведением анализа.

8.2.3. Приготовление 10% раствора соляной кислоты

110 $см^3$ соляной кислоты помещают в стакан с небольшим количеством дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 500 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения 6 месяцев.

8.2.4. Приготовление 10% раствора калия железосинеродистого (жёлтой кровяной соли)

10 г желтой кровяной соли растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и добавляют 90 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 6 месяцев.

8.2.5. Приготовление 10% раствора марганца сернокислого

50 г марганца сернокислого растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и добавляют 450 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 6 месяцев.

8.2.6. Приготовление 1М раствора серной кислоты

5,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты помещают в ёмкость с некоторым количеством дистиллированной воды и после охлаждения доводят объём до 100 $см^3$. Срок хранения 6 месяцев.

8.3 Приготовление градуировочных растворов фосфат-ионов

8.3.1. Приготовление основного градуировочного раствора концентрации 0,1 мг/$см^3$

Раствор готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. В 1 $см^3$ раствора должно содержаться 0,1 мг фосфат-ионов.

Срок хранения 3 месяца.

8.3.2. Приготовление рабочего градуировочного раствора концентрации 0,01 мг/$см^3$

Раствор готовят соответствующим разбавлением основного градуировочного раствора дистиллированной водой. В 1 $см^3$ раствора должно содержаться 0,01 мг фосфат-ионов. Раствор готовят в день проведения анализа.

8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией фосфат-ионов 0,05-1,0 мкг/$см^3$. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п.6 и 9.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5%.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

№ р-ра	Массовая концентрация фосфат-ионов в градуировочных растворах, мкг/см^3	Аликвотная часть градуировочного раствора с концентрацией 0,01 мг/см^3, помещаемая в мерную колбу на 100 см^3, см^3
1	0,00	0,00
2	0,05	0,5
3	0,10	1,0
4	0,20	2,0
5	0,30	3,0
6	0,40	4,0
7	0,50	5,0
8	1,00	10,0

К раствору в каждую мерную колбу добавляют по 4 см^3 раствора аммония молибденовокислого, по 0,3 см^3 раствора олова хлористого и доводят раствор до метки водой. Измеряют оптическую плотность окрашенных растворов при $\lambda = 700$ нм относительно контрольной пробы.

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 абсцисс – содержание фосфат-иона мкг/см^3. График проверяют в день анализа.

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 для каждого образца для градуировки следующего условия:

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

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации фосфат-ионов в образце для градуировки, мг/дм^3;

C – аттестованное значение массовой концентрации фосфат-ионов в образце для градуировки, мг/дм^3;

$\sigma_{R_л}$ – 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 той же массы, помещают в предварительно подготовленные фарфоровые чашки (п.8.2.1) 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, %.

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

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

где К – коэффициент пересчета (формула 4).

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Пробу почвы высушивают до воздушно-сухого состояния в тени при комнатной температуре, затем растирают в агатовой ступке и просеивают через сито с отверстиями размером 1,0 мм. Навеску почвы 2 г помещают в колбу вместимостью 100 см^3, смачивают 3 см^3 воды, добавляют 10 см^3 концентрированной серной кислоты и оставляют на 60 минут (или на ночь). По истечении этого времени к пробе прибавляют 5-10 капель хлорной кислоты (при наличии органических веществ проба приобретает тёмно-серую окраску). Затем в колбу вставляют воронку и нагревают на плитке 5-7 минут. Если за это время содержимое колбы обесцветится, то нагревание продолжают 15-20 минут. Если после нагревания в течение 5-7 минут смесь не обесцветится, то следует добавить ещё 1 каплю хлорной кислоты и продолжить нагревание. Эту операцию повторяют до полного обесцвечивания смеси. Затем раствор охлаждают, дают отстояться до полного осаждения осадка, т.е. до тех пор, пока раствор над осадком не будет прозрачным и бесцветным или слабо жёлтым. К раствору добавляют 30 см^3 дистиллированной воды, фильтруют через двойной бумажный фильтр в мерную колбу вместимостью 250 см^3. Осадок на фильтре промывают 30 см^3 горячей воды, подкисленной серной кислотой (1-2 см^3 серной кислоты пл. 1,84 г/см^3 на 1 дм^3 воды). Осадок промывают трижды. Затем раствор в колбе доводят водой до метки и перемешивают.

Переносят 50 см^3 раствора в колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 3 см^3 10%-ного раствора калия железосинеродистого (жёлтой кровяной соли) для осаждения железа и 2,5 см^3 10%-ного раствора марганца сернокислого для образования осадка феррицианида марганца. Для более полного осаждения смесь подщелачивают раствором аммиака до появления фиолетовой окраски. Через 5 минут добавляют несколько капель, 1 М серной кислоты до появления синей окраски. Содержимое колбы перемешивают и оставляют на 30 минут для формирования осадка. Затем раствор доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и

фильтруют через двойной фильтр (синяя лента). Вносят 50 см^3 фильтрата в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 4 см^3 раствора аммония молибденовокислого в серной кислоте, 45 см^3 дистиллированной воды, 0,3 см^3 раствора олова хлористого, перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой. Через 7 минут 30 см^3 раствора вносят в кювету и фотометрируют при длине волны 700 нм относительно холостой пробы. Содержание фосфат-ионов в пробе находят по градуировочному графику.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание фосфат-ионов (мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V \cdot 10}{m_{абс.сух.}}, \qquad (6)$$

где С- концентрация фосфат-ионов, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;

10- коэффициент, учитывающий разбавление пробы;

V- объем, взятый для анализа, см^3;

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

где Δ - показатель точности методики.

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

Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

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

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

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 измерения $X_{ср}$ 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 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

12.2 Расхождение между 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 3.

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

Диапазон измерений (массовая доля), мг/кг	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 25,0 до 100 включ.	28	35
Св. 100 до 500 включ.	17	21

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- 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 почв, грунтов, донных отложений, отходов.

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

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

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = | X' - X - C_д | \qquad (9)$$

где X' – результат анализа в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8) п.12.1, мг/кг;

$X_{ср}$ – результат анализа в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8) п.12.1, мг/кг.

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 концентрации фосфат-ионов 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:

$$K_к \le K \qquad (11)$$

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода варьирования навески

Образцами для контроля являются рабочие пробы почв, грунтов, донных отложений, отходов.

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

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

где X' - результат анализа в рабочей пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8) п.12.1, мг/кг;

X – результат анализа в рабочей пробе, полученной путем варьирования навески– среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8) п.12.1, мг/кг.

Норматив контроля *К* 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 концентрации фосфат-ионов 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:

$$K_к \le K \qquad (14)$$

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

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

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 *К*.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| C_{ср} - C \right| \qquad (15)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации фосфат-ионов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8) п.12.1;

С – 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.

1938

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.03.03.41/2008

Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм фосфат-
наименование измеряемой величины; объекта
ионов в почвах, грунтах, донных отложениях, отходах производства и потребления
фотометрическим методом с аммонием молибденовокислым,
и методов измерений
разработанная Воронежским филиалом ФГУ «ЦЛАТИ по ЦФО» (г. Воронеж),
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.

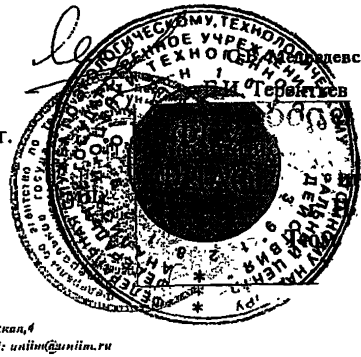
Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе

Зав. лабораторией

Дата выдачи: 09.07.2008 г.

Срок действия:



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

МЕТРОН

Приложение к свидетельству № 223.1.03.03.41/2008
об аттестации методики выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм фосфат-ионов в почвах, грунтах, донных отложениях, отходах производства и потребления фотометрическим методом с аммонием молибденовокислым

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений (массовая доля), мг/кг	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R,%	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$,%
От 25 до 100 включ.	10	12,5	25
св. 100 до 500 включ.	6	7,5	15

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений (массовая доля), мг/кг	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 25 до 100 включ.	28	35
св. 100 до 500 включ.	17	21

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

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

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

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

gost.e-ecolog.ru

* Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2