ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
К.А. Сапрыкин
"21" декабря 2009 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ ДОЛЕЙ БЕНЗОЛА И ТОЛУОЛА В ПОЧВЕ, ГРУНТАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.59-09

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2009 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

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

Заместитель директора ФГУ «ФЦАО»  М.Ю.Гавриков

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

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика предназначена для количественного химического анализа проб почв, грунтов, донных отложений, отходов производства и потребления для определения в них летучих ароматических углеводородов (ЛАУ) газохроматографическим методом.

Диапазон определяемых содержаний:

бензола - от 0,01 до 100 млн$^{-1}$ вкл.[1]

толуола - от 0,01 до 100 млн$^{-1}$ вкл.

Определению бензола не мешают толуол, ацетон, изопропилбензол, стирол, определению толуола не мешают стирол, бензол, ацетон, изопропилбензол.

1 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 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), $\sigma_{R_{r_\varphi}}$, %	Показатель точности[2] (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95 и n=1), $\pm\delta$, %	Показатель точности[3] (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95 и n=2), $\pm\delta_{\lambda_{r_\varphi}}$, %
Бензол					
От 0,01 до 1 вкл.	13	22	20	44	40
Св. 1 до100 вкл.	10	16	14	32	28
Толуол					
От 0,01 до 1 вкл.	14	23	21	46	42
Св. 1 до100 вкл	11	17	15	34	30
Примечание – n - количество результатов параллельных определений, необходимых для получения окончательного результата измерений					

[1] 1 млн$^{-1}$ = 1 мг/кг.

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

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

2 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерений – хроматографический. Сущность метода заключается в термодесорбции бензола и толуола из анализируемых образцов проб почв, грунтов, донных отложений, отходов в замкнутом объеме, последующем газохроматографическом разделении компонентов паровой фазы на хроматографической колонке. Детектирование хроматографических пиков осуществляется пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда и материалы

- Хроматограф газовый любого типа с пламенно-ионизационным детектором.
- Газохроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 2 м, диаметром 3 мм.
- Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104-2001.
- Набор гирь по ГОСТ 7328-2001.
- Колбы мерные 2-100-2 по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки градуированные вместимостью 0,5, 1,0 5,0 10, 15 $см^3$ по ГОСТ 29227-91.
- Цилиндры мерные 2-250; 1-100 по ГОСТ 1770-74.
- Чашки фарфоровые по ГОСТ 9147-80.
- Склянки вместимостью 10 $см^3$.
- Линейка измерительная металлическая, цена деления 1 мм по ГОСТ 427-75.
- Лупа измерительная по ГОСТ 25706-83.
- Секундомер с ценой деления 0,2 сек.
- Микрошприц МШ-10.
- Шприцы медицинские типа "Рекорд" вместимостью 5 $см^3$.

- Насос вакуумный по ГОСТ 25336-82.
- ГСО 7814-2000 состава толуола.
- ГСО 7141-95 состава бензола.
- Флаконы стеклянные вместимостью ~ 50 $см^3$ с резиновыми пробками, фиксируемыми навинчивающимися пластиковыми колпачками с отверстиями для введения иглы.
- Шкаф сушильный с регулятором температуры с погрешностью ±1°С.

3.2 Реактивы

- Хроматон N-AW (0,20-0,25).
- Полиэтиленгликоль 20000 (ПЭГ).
- Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87.
- Хлороформ по ГОСТ 20015-88.
- Воздух сжатый по ГОСТ 17433-80.
- Водород (или система ГВЧ, САМ, "Водень" или аналогичные), очищенный для питания ПИД, чистота не менее 98 % по ГОСТ 3022-80.
- Азот по ГОСТ 9293-74.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Примечания. 1. Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов, метрологические и технические характеристики которых не хуже указанных выше.

2. Все реактивы должны иметь квалификацию "х.ч." или "ч.д.а".

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76 и ПОТ Р М-004-97.

4.2 Воздух рабочей зоны должен соответствовать ГОСТ 12.1.005-76.

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

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

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

4.6 При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа, необходимо соблюдать "Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов, га-

зопроводов при давлении до 15 МПа", а также "Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением".

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или средне-техническое специальное образование и опыт работы в химической лаборатории с газовыми хроматографами.

Оператор должен быть знаком с устройством хроматографа, операциями, проводимыми при выполнении измерений и обработке результатов.

6 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях:

- температура окружающего воздуха (22±5)°С.
- атмосферное давление (84-106) кПа.
- относительная влажность воздуха не более 80 % при t=25°С.
- частота переменного тока (50±1) Гц.
- напряжение питания электросети, В (220^{+22}_{-33}).

7 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 Подготовка колонки

Хроматографическую колонку тщательно промывают хромовой смесью и спиртом, высушивают и продувают сухим воздухом или азотом.

Насадка для заполнения хроматографической колонки состоит из полиэтиленгликоля 20000 (ПЭГ), нанесенного на хроматон N-AW в количестве 15 % от массы носителя. Для этого ПЭГ растворяют в хлороформе и в полученный раствор вносят твердый носитель. Раствора должно быть достаточно, чтобы полностью смочить носитель. Смесь осторожно встряхивают и перемешивают. Остатки растворителя удаляют выпариванием на водяной бане в вытяжном шкафу.

Сухой насадкой заполняют подготовленную хроматографическую колонку, тщательно уплотняя насадку с помощью вакуумного насоса и постукивания.

Допускается использование готовых хроматографических колонок.

Заполненную колонку устанавливают в хроматограф и подключают к испарителю. Не подсоединяя второй конец колонки к детектору, кондиционируют первые 2 часа при 50°С, затем 2 часа при 80°С и 7 часов при 120°С в токе газа-носителя. По окончании кондиционирования колонку охлаждают, подсоединяют к детектору и при рабочем режиме проверяют нулевую линию

7.2 Подготовка хроматографа к работе

Подготовку хроматографа к работе проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

Подготовленную по п. 8.1 хроматографическую колонку подсоединяют к детектору. Проверяют герметичность соединений.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа.

Условия хроматографирования[4]:

- температура испарителя 125°С;
- температура термостата колонок 80° С;
- расход газа-носителя, через колонку - 20 см^3/мин.;
- расход водорода - 25 см^3/мин.;
- расход воздуха - 200 см^3/мин.;
- объем вводимой пробы - 5 см^3;
- скорость диаграммной ленты – 240 мм/час.

После вывода прибора на рабочий режим вводят 2-3 раза по 2 см^3 стандартную газовую смесь.

7.3 Приготовление градуировочных растворов бензола и толуола

7.3.1 Приготовление основных градуировочных растворов

Перед проведением операций по приготовлению основных растворов необходимо выдержать ГСО в течение двух часов в помещении, где будут готовиться растворы.

Основные градуировочные растворы с содержанием бензола и толуола 1,0 мг/см^3 готовят, растворяя 1 мг бензола (ρ=0,8790) и толуола (ρ=0,8669) в этаноле в мерных колбах вместимостью 100 см^3.

Хранить основные растворы необходимо в холодильнике при температуре не выше 5°С в течение 3 месяцев.

Точное значение массовой концентрации бензола и толуола C_i (мкг/см^3) градуировочного раствора рассчитывают по формуле

$$C_i = \frac{m \cdot 1000}{V}, \qquad (1)$$

где m- навеска бензола и толуола, мг;

V -объём раствора, взятого для приготовления градуировочной смеси, см^3.

---

[4] Расходы газов, соответствующие работе хроматографа в режиме максимальной чувствительности, для каждого конкретного экземпляра прибора подбирают варьированием их величин в диапазонах режимных параметров.

7.3.2 Приготовление промежуточных градуировочных растворов

Промежуточные градуировочные растворы, содержащие 10 мкг/см^3 вещества, готовят соответствующим разбавлением основных градуировочных растворов бензола и толуола дистиллированной водой.

Промежуточные градуировочные растворы хранятся в холодильнике в течение 2 недель.

7.3.3 Приготовление рабочих градуировочных растворов

Для приготовления рабочих градуировочных растворов в мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают аликвотные части рабочих градуировочных растворов бензола и толуола в соответствии с таблицей 2.

Погрешность, обусловленная процедурой приготовления, не превышает 2,6 %.

Растворы используют в день приготовления.

Таблица 2 – Приготовление рабочих градуировочных растворов

Номер образца	Аликвотная часть промежуточного градуировочного раствора (10 мкг/см^3), помещаемая в мерную колбу вместимостью 100 см^3	Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора, мкг/см^3
1	0,0	0,00
2	0,5	0,05
3	1,5	0,15
4	3,0	0,30
5	5,0	0,50
6	10	1,0
7	15	1,5

7.4. Построение градуировочных графиков

Для построения градуировочных графиков необходимо приготовить образцы для градуировки. Условия анализа образцов для градуировки должны соответствовать условиям, описанным в п.6.

Градуировочные графики строят отдельно для бензола и толуола.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Содержание бензола (толуола) в навеске пробы (10 г), мкг	Содержание бензола (толуола) в пробе, млн$^{-1}$
1	0,0	0,00
2	0,1	0,01
3	0,3	0,03
4	0,6	0,06
5	1,0	0,1
6	2,0	0,2
7	3,0	0,3

В стеклянные флаконы для газовой экстракции помещают навески по 10 г контрольной пробы, не содержащие бензол (толуол), и по 2 см^3 градуировочных растворов в соответствии с таблицей 2. Флаконы герметично закрывают пенициллиновой пробкой и навинчивающейся пластмассовой крышкой с отверстием для отбора равновесной газовой фазы. Флаконы встряхивают и оставляют на 2 часа. Затем термостатируют в течение 30 мин при 80°С в термостате или сушильном шкафу.

После установления термодинамического равновесия паровоздушную смесь из каждого флакона отбирают шприцем объемом 5 см^3 и вводят в испаритель хроматографа. Во избежание конденсации анализируемых компонентов шприц термостатируют в тех же условиях, что и пробу.

Каждую градуировочную смесь хроматографируют дважды. По полученным данным строят градуировочный график, используя метод наименьших квадратов, откладывая по оси абсцисс (X) концентрацию определяемого показателя, а по оси ординат (Y) площадь пика определяемого показателя.

7.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят перед каждой серией измерений, после поверки или ремонта прибора, после замены хроматографической колонки, при превышении норматива контроля точности, но не реже одного раза в неделю. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки.

Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если полученное значение для каждого показателя не отличается от аттестованного значения концентрации градуировочной смеси более чем на 18 %.

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.

7.6 Проверка на чистоту флаконов и шприцев

Шприцы для отбора проб, стеклянные флаконы с резиновыми пробками должны быть перед проведением анализа проверены на отсутствие определяемых примесей при рабочих параметрах хроматографа. Шприцы проверяют путем ввода из них в прибор 1 $см^3$ азота или гелия.

Флаконы, герметично укупоренные при помощи резиновых пробок и струбцин, продувают азотом или гелием с помощью двух игл от медицинских шприцев в течение (2 – 3) минут. Затем флакон помещают в термостат (сушильный шкаф), нагретый до 100°С, на 5 минут. Из флакона проверенным на чистоту шприцем, отбирают 1 $см^3$ газа и вводят в хроматограф.

При отсутствии хроматографических пиков анализируемых компонентов шприцы и флаконы считаются готовыми к работе. При наличии примесей шприцы подвергаются дополнительной отдувке газом, флаконы и пробки - кипячению, сушке и т.д.

7.7 Определение влажности проб

7.7.1 Подготовка фарфоровых чашек.

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

7.7.2 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.8.7.1) 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 (формула 4).

8 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

8.1 Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Метод 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» или другими нормативными документами, утвержденными и применяемыми в установленном порядке.

8.2 Отобранные пробы весом 100-300 г помещают в герметичную стеклянную или пластмассовую емкость, заполнив ее полностью до пробки. Пробу анализируют в день отбора, допустимо хранение в течение суток при t = 2-3°С.

При отборе проб составляется сопроводительный документ, в котором указывается:

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

номер пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Для анализа берут 10 г «сырой пробы» без предварительного высушивания, взвешивают до второго знака и помещают в стеклянный флакон.

Флаконы герметично закрывают пенициллиновой пробкой и навинчивающейся пластмассовой крышкой с отверстием для отбора равновесной газо-

вой фазы. Флаконы встряхивают и оставляют на 2 часа. Затем термостатируют в течение 30 мин при 80°С в термостате или сушильном шкафу.

После установления термодинамического равновесия паровоздушную смесь из каждого флакона отбирают шприцем объемом 5 $см^3$ и вводят в испаритель хроматографа. Во избежание конденсации анализируемых компонентов шприц термостатируют в тех же условиях, что и пробу. Пробу анализируют в условиях, указанных в п.7.2.

На полученной хроматограмме измеряют площади пиков бензола и толуола и по средним результатам находят их содержание по градуировочному графику. Одновременно с анализом пробы в отдельной навеске определяют содержание влаги по п. 7.7, которое учитывается при расчете.

Идентификацию пиков проводят по совпадению их параметров удерживания с данными, полученными при построении градуировочного графика. При этом целесообразно использовать такие характеристики, как время удерживания определяемых компонентов.

Ориентировочные времена удерживания[5] приведены в таблице 4

Таблица 4

Определяемый компонент	Время удерживания
Бензол	3 мин 50 с.
Толуол	7 мин 45 с.

Совпадение параметров удерживания пиков на хроматограммах анализируемых проб и градуировочных растворов является достаточным для идентификации.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Концентрацию бензола (толуола) X ($млн^{-1}$) вычисляют по формуле

$$X = C * K \qquad (6)$$

где С – массовая концентрация бензола (толуола), найденная по градуировочному графику, $млн^{-1}$;

К – коэффициент, учитывающий содержание влаги в пробе (1).

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

---

[5] Значения времен удерживания устанавливают и проверяют для каждого конкретного прибора, каждой хроматографической колонки.

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

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 5.

Таблица 5 - Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
Бензол	
От 0,01 до 1 вкл. Св. 1 до100 вкл.	36 28
Толуол	
От 0,01 до 1 вкл. Св. 1 до100 вкл.	39 31

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.

10.3 Расхождение между единичными результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Бензол	
От 0,01 до 1 вкл. Св. 1 до100 вкл.	62 45
Толуол	
От 0,01 до 1 вкл. Св. 1 до100 вкл.	64 48

10.4 Расхождение между средними арифметическими результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать критической разности. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее арифметическое значение. Значения критической разности приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Значения критической разности при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, $млн^{-1}$	Критическая разность[6] (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях при $n_1 = n_2 = 2$), $CD_{0,95}$, %
Бензол	
От 0,01 до 1 вкл. Св. 1 до100 вкл.	56 39
Толуол	
От 0,01 до 1 вкл. Св. 1 до100 вкл.	59 42
Примечание - n_1 - количество результатов параллельных определений, полученных в первой лаборатории; n_2 - количество результатов параллельных определений, полученных во второй лаборатории.	

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

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, %;

Δ - показатель точности методики, %.

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

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

$X_{ср}$ – среднее (среднее арифметическое или медиана) результатов параллельных определений, %;

$\Delta_к$ - показатель точности методики, %.

[6] Соответствует пределу воспроизводимости по РМГ 61-2003

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

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

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

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

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

Примечание

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

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

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

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

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

Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

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:

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|, \qquad (9)$$

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой доли бензола и/или толуола в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8) п.10.2;

$X_{ср}$ – результат анализа массовой доли бензола и/или толуола в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8) п.10.2.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,X'_{ср}} + \Delta^2_{л,X_{ср}}}, \qquad (10)$$

где $\Delta_{л,X'_{ср}}$, $\Delta_{л,X_{ср}}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой доли бензола (толуола) 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.

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

2528

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.03.11.12/2009

Методика выполнения измерений массовых долей бензола и толуола в почве, грунтах, донных отложениях, отходах производства и потребления газохроматографическим методом,

(наименование измеряемой величины; объекта и метода измерений)

разработанная ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»,

(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, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ)

по разработке методики выполнения измерений

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 Медведевских

Зав. лабораторией [illegible] рентьев

Дата выдачи: 26.02.200[illegible]

Срок действия: [illegible]

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

ЭТРОН

Приложение к свидетельству № 223.1.03.11.12/2009
об аттестации методики выполнения измерений
массовых долей бензола и толуола в почве, грунтах, донных отложениях, отходах производства и потребления газохроматографическим методом

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n=1), σ_R, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n=2), $\sigma_{R_{x\phi}}$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95 и n=1), $\pm\delta$, %	Показатель точности[2] (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95 и n=2), $\pm\delta_{\chi_\phi}$, %
Бензол					
от 0,01 до 1 включ.	13	22	20	44	40
св. 1 « 100 «	10	16	14	32	28
Толуол					
от 0,01 до 1 включ.	14	23	21	46	42
св. 1 « 100 «	11	17	15	34	30

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, 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 $n_1 = n_2 = 2$), $CD_{0,95}$, %
Бензол			
от 0,01 до 1 включ.	36	62	56
св. 1 « 100 «	28	45	39
Толуол			
от 0,01 до 1 включ.	39	64	59
св. 1 « 100 «	31	48	42

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» О.В.Кочергина

gost.e-ecolog.ru

[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.
[3] Соответствует пределу воспроизводимости по РМГ 61-2003