ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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



С.А. Хахалин
ноября 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В ПОЧВАХ, ГРУНТАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И ОТХОДАХ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.37-2002

(ФР.1.31.2007.03820)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2002 г.
(издание 2011 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит ФБУ «ФЦАО».

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

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**.

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений валового содержания серы в почвах, грунтах, донных отложениях и отходах турбидиметрическим методом.

Диапазон измерений от 80 до 5000 млн$^{-1}$.

Если содержание серы в пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление минерализата. Процедура разбавления не должна оказывать влияние на метрологические характеристики методики.

Мешающее влияние карбонатов и гидрокарбонатов устраняют с помощью соляной кислоты в ходе анализа (соляная кислота входит в состав осадительной смеси).

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Массовая доля[1], млн$^{-1}$	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности[2] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
От 80 до 200 включ.	15	21	45
Св. 200 до 500 включ.	12	14	30
Св. 500 до 1000 включ.	9	10	20
Св.1000 до 5000 включ.	6	8	16

Значения показателя точности измерений используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке качества проведения испытаний в лаборатории;

– оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

---

[1] 1 мг/кг = 1 млн$^{-1}$

[2] Соответствует расширенной стандартной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

3.1 Средства измерений

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 490 нм	
Кюветы с толщиной поглощающего слоя 30 мм	
Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г	ГОСТ Р 53228-2008
Гири. Общие технические условия	ГОСТ 7328-2001
Шприц-дозатор для отбора 15 $см^3$ минерализата с погрешностью дозирования не более 1%	
Дозатор для приливания 15 $см^3$ осаждающего раствора с погрешностью дозирования не более 1%	
или пипетки с одной отметкой вместимостью 15 $см^3$	ГОСТ 29169-91
Колбы мерные 1-100-2, 1-500-2, 1-1000-2	ГОСТ 1770-74
Цилиндры мерные вместимостью 100, 500 $см^3$	ГОСТ 1770-74
Государственный стандартный образец состава раствора сульфат-иона с массовой концентраций 10 мг/$см^3$ и погрешностью аттестованного значения не более 1% при P = 0,95	ГСО 7253-96

3.2 Вспомогательные устройства и оборудование

Плитка электрическая с регулятором температуры и закрытой спиралью	ГОСТ 14919-83
Песчаная баня	
Сушильный шкаф (до 200°С)	ТУ 50-239-84
Колбы конические Кн –1–200	ГОСТ 25336-82
Металлические стаканы высотой 8 см и внутренним диаметром 2,3 см	
Пробирки термостойкие вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336-82
Пробирки толстостенные с взаимозаменяемым ко-	

нусом вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336-82
Чашки фарфоровые	ГОСТ 9147-80
Эксикатор	ГОСТ 25336-82
Штатив для пробирок	
Сито с отверстиями диаметром 1 мм	ГОСТ 6614-86

Примечания.

1 Допускается применение других средств измерений утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3 Реактивы и материалы

Кислота азотная х.ч.	ГОСТ 4461-77
Кислота хлорная, 57 % раствор, х.ч.	ТУ 6-09-2878-73
Кислота соляная, х.ч.	ГОСТ 3118-77
Кислота борная, х.ч.	ГОСТ 9656-75
Натрий сернокислый безводный, х.ч.	ГОСТ 4166-76
Натрия гидроксид, ч.д.а.	ГОСТ 4328-77
Барий хлористый 2-водный, х.ч. или ч.д.а.	ГОСТ 4108-72
Глицерин, ч.д.а.	ГОСТ 6259-75
Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б), ч.д.а.	ГОСТ 10652-73
Фенолфталеин	ГОСТ 5850-72
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72

Примечание.

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

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на извлечении и переводе в сульфаты содержащейся в грунте серы путем озоления её смесью азотной и хлорной кислот, осаждении сульфатов хлористым барием и турбидиметрическим определением их в виде взвеси сульфата бария при длине волны 490 нм. В качестве стабилизатора взвеси используют глицерин.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При работе в лаборатории необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

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

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

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

5.4 Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам. Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004-90.

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

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

- атмосферное давление (97,3-104,6) кПа;
- температура воздуха от 20 до 30°С;
- относительная влажность воздуха не более 80 % при t = 25°С;
- напряжение питания электросети (220 ± 22) В;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка прибора, приготовление растворов, построение градуировочного графика, контроль стабильности градуировочной характеристики, отбор проб, определение влажности пробы.

8.1 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Приготовление осаждающего раствора

Взвешивают 20 г хлористого бария, 10 г борной кислоты с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, приливают примерно 300 $см^3$ дистиллированной воды и 40 $см^3$ соляной кислоты (ρ=1,19). После полного растворения хлористого бария доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Приготовленный раствор смешивают с глицерином в соотношении (1:1).

Срок хранения в холодильнике не более 3-х месяцев.

8.2.2 Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 10%

Навеску 10 г гидроксида натрия помещают в коническую колбу и растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Срок хранения 2 месяца.

8.2.3 Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 0,5%

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 50 $см^3$ раствора гидроксида натрия с массовой долей 10 % и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Используют свежеприготовленный раствор.

8.2.4 Приготовление моющего щелочного раствора трилона Б

Взвешивают 30 г трилона Б с погрешностью не более 0,1 г и растворяют в 1000 $см^3$ 0,5 %-го раствора гидроксида натрия.

8.2.5 Приготовление рабочего градуировочного раствора с содержанием серы 0,1 мг/см^3

Раствор готовят из ГСО с аттестованным содержанием сульфат-ионов в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. При этом учитывают, что 1 мг/дм^3 сульфат-ионов соответствует 0,3337 мг/дм^3 серы.

Срок хранения в холодильнике не более 3-х месяцев.

При отсутствии ГСО допускается приготовление рабочего градуировочного раствора из соли сульфата натрия.

0,443 г сульфата натрия, высушенного до постоянной массы при температуре 350-400°С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем в мерной колбе до 1000 см^3.

Приготовленный раствор тщательно перемешивают и хранят в холодильнике не более 3-х месяцев.

8.3 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией серы от 1,0 до 12 мг/дм^3.

В мерные колбы вместимостью 500 см^3 помещают указанные в таблице 2 объемы раствора, приготовленного по п. 8.2.5. Объемы растворов доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 7 и 9.2.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Характеристика раствора	Номер градуировочного раствора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора, приготовленного по п. 8.2.5, см^3	0	5	10	20	30	40	50	60
Концентрация серы в градуировочных растворах, мг/дм^3	0	1	2	4	6	8	10	12
Концентрация серы в градуировочных растворах в пересчёте на 100 см^3 минерализата, мг	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2

Анализ градуировочных образцов проводят в порядке возрастания их концентрации. Каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

По результатам фотометрирования растворов строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию серы в пересчете на 100 $см^3$ минерализата (мг S), а по оси ординат – значения оптической плотности.

8.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, после поверки или ремонта прибора или при смене реактивов. 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:

$$| X - C | \leq 0{,}01 \cdot Кгр \cdot C ,$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации серы в образце для градуировки, $мг/дм^3$;

C – аттестованное значение массовой концентрации серы в образце для градуировки, $мг/дм^3$;

$К_{гр}$ – градуировочный коэффициент ($К_{гр}$ = 15%)

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 нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

8.5 Отбор проб

8.5.1 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 их загрязнения», ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3.2-03 «Методические рекомендации. 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 от-

бору и подготовке проб. Общие положения», другими нормативными документами, утвержденными и применяемыми в установленном порядке.

8.5.2 При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

номер пробы;

масса пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата, иная информация.

(полный перечень информации, приводимой в сопроводительном документе устанавливается пользователем методики).

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.8.6.1) и высушивают при t = (105±5)°С в сушильном шкафу до постоянной массы.

$$g = \frac{P_{возд.сух.} - P_{сух.}}{P_{возд.сух.}} * 100 , \qquad (1)$$

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 $g_{ср.}$:

$$g_{ср.} = \frac{g_1 + g_2 + g_3}{3} \qquad (2)$$

Определяют коэффициент пересчета на абсолютно-сухую пробу:

$$K = \frac{100}{100 + g_{ср.}} , \quad \text{где} \qquad (3)$$

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

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

$$m_{абс.сух.} = m_{возд.сух.} * K, \qquad (4)$$

где К – коэффициент пересчета (формула 3).

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Озоление пробы

Пробы измельчают и просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм. Навеску пробы массой 0,2 г (допускается увеличение навески при низком содержании серы), взвешенную с погрешностью не более 0,001 г, помещают в пробирки для мокрого озоления, добавляют к пробам по 1 $см^3$ хлорной и азотной кислоты и ставят пробирки в металлические стаканы для озоления. Стаканы помещают в песчаную баню в вертикальном положении в слой песка толщиной 7 см.

Одновременно ставят холостой опыт, проводя его через все стадии анализа, исключая взятие проб.

Возможно также использование установок для озоления. Озоление необходимо проводить в вытяжном шкафу.

При озолении сначала идёт выделение бурых паров оксидов азота, затем белых паров хлорной кислоты. Для полного удаления следов азотной кислоты пробирки охлаждают и добавляют по 0,5-1,0 $см^3$ соляной кислоты (ρ=1,19), после чего возобновляют процесс озоления. Озоление прекращают, когда раствор в пробирке станет бесцветным. После охлаждения минерализата стенки пробирок обмывают небольшим количеством дистиллированной воды и переносят содержимое пробирок в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$.

Содержимое нейтрализуют 10%-ым раствором гидроксида натрия по фенолфталеину и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный минерализат используют для определения серы.

9.2 Турбидиметрическое определение серы

Из минерализатов, приготовленных по п.9.1 (включая «холостую пробу»), отбирают шприцем-дозатором по 15 $см^3$ и помещают в пробирки вместимостью 50 $см^3$. Приливают к ним с помощью дозатора или пипетки 15 $см^3$ осаждающего раствора. Содержимое пробирок хорошо перемешивают после каждой дозации, выдерживают 10 минут и фотометрируют в кювете с толщиной оптического слоя 30 мм относительно дистиллированной воды при длине волны 490 нм. В качестве холостой пробы используют 15 $см^3$ дистиллированной воды, в которую добавлено 15$см^3$ осаждающего раствора. Перед переносом содержимого пробирок в кювету взвесь необходимо взболтать.

Посуду для анализа (кюветы фотоколориметра и пробирки, в которых проводят осаждение серы), необходимо мыть щелочным раствором трилона Б (п.8.2.4), предварительно замочив их в моющем растворе на 1 час.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую долю серы (млн$^{-1}$) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(C - C_o) * 1000}{m}, \quad \text{где} \qquad (5)$$

C – содержание серы в 100 см^3 раствора минерализата, найденное по градуировочному графику, мг;

C_o – содержание серы в 100 см^3 раствора холостого опыта, мг;

m – масса пробы, взятой для анализа в пересчете на абсолютно сухую пробу, г.

Степень округления конечного результата измерения до 0,1 млн$^{-1}$.

Если минерализат был дополнительно разбавлен, результат анализа умножают на кратность разбавления.

При необходимости за результат измерений $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (6)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср}, \qquad (7)$$

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

При невыполнении условия (7) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности Р=0,95

Массовая доля, млн$^{-1}$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 80 до 200 включ.	42	59
Св. 200 до 500 включ.	34	39
Св. 500 до 1000 включ.	25	28
Св.1000 до 5000 включ.	17	22

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений X (млн$^{-1}$) в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, Р=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 измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, Р=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

X – результат измерений, полученный в точном соответствии с прописью методики;

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

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;

- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.

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

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

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

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

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 (X). Оставшиеся две навески анализируют в соответствии с п.9.1 методики, в минерализат анализируемой пробы делают добавку (С) и анализируют в точном соответствии с п.9.2, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой (X').

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | X' - X - C | \qquad (8)$$

где X' – результат анализа в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (7), млн$^{-1}$;

$X_{ср}$ – результат анализа в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (7), млн$^{-1}$.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2}, \qquad (9)$$

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

Примечание.

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (10)$$

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода варьирования навески

Образцами для контроля являются рабочие пробы почв, грунтов, донных отложений и 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

$$K_к = \left| X' - X \right|, \qquad (11)$$

где X' – результат анализа в рабочей пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (7), млн$^{-1}$;

X – результат анализа в рабочей пробе, полученной путем варьирования навески – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (7), млн$^{-1}$.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^{2} + \Delta_{л,X}^{2}}, \qquad (12)$$

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

$$K_к \le K \qquad (13)$$

При невыполнении условия (13) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (13) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 025/01.00301-2010/2011

Методика измерений валового содержания серы в почвах, грунтах, донных отложениях и отходах турбидиметрическим методом,

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

разработанная ФБУ «ФЦАО» 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1
Филиал ФБУ «ЦЛАТИ по ЮФО» - «ЦЛАТИ по Астраханской области» 414000 г. Астрахань ул. Бакинская, 113

и содержащаяся в ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.37-2002 «Методика измерений валового содержания серы в почвах, грунтах, донных отложениях и отходах турбидиметрическим методом», 2011 г., на 16 листах.

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

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

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

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 листе.

Директор ФБУ «ФЦАО» **С.А. Хахалин**

Дата выдачи: 25.11.2011 г.

125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1, тел./факс: (495) 943-29-44, gost.e-ecolog.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 648-6068, 608-7617, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 025/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений валового содержания серы в почвах, грунтах, донных отложениях и отходах турбидиметрическим методом
на 1 листе

1 Диапазоны измерений, значения показателей повторяемости и воспроизводимости и точности

Массовая доля, млн$^{-1}$	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %
От 80 до 200 включ.	15	21	45
Св. 200 до 500 включ.	12	14	30
Св. 500 до 1000 включ.	9	10	20
Св.1000 до 5000 включ.	6	8	16

2 Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

Массовая доля, млн$^{-1}$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 80 до 200 включ.	42	59
Св. 200 до 500 включ.	34	39
Св. 500 до 1000 включ.	25	28
Св.1000 до 5000 включ.	17	22

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389, дата выдачи: 24.11.2009 г.) Т.Н. Попова

gost.e-ecolog.ru

[1] Соответствует расширенной стандартной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2