ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

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



_____ Ю.Г. Феофанов

"15" _____ 2010 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ МАРГАНЦА В ПРОБАХ ПОЧВ, ГРУНТОВ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ИЛОВ, ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПЕРСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ

ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.68-10

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2010 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»).

Директор ФГУ «ФЦАО»  И.Л.Феофанов

Разработчик:
ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» ФГУ «ФЦАО»
Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86
Телефон/факс: (495) 781-64-95; факс: (495) 781-64-96
Телефон: (495) 229-50-38
E-mail: gost.e-ecolog.ru
gost.e-ecolog.ru

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 марганца в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, отходов производства и потребления фотометрическим методом с персульфатом аммония.

Диапазон измерений массовой доли марганца от 100 до 50000 млн$^{-1}$ (от 0,01 до 5 %) включительно[1].

Если массовая доля марганца в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление раствора после разложения пробы таким образом, чтобы массовая доля марганца соответствовала регламентированному диапазону.

Мешающие влияния, обусловленные наличием в пробе хлоридов, железа (III) и органических веществ, устраняются в процессе подготовки пробы к анализу (см. п.п.9,10).

1 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод определения массовой доли марганца основан на окислительном обжиге проб с разложением остатка смесью кислот с последующим окислением ионов марганца (II) до перманганат-ионов в сернокислом растворе персульфатом аммония. Концентрация кислоты существенно влияет на скорость реакции; недостаток кислоты при окислении марганца персульфатом аммония значительно снижает скорость развития окраски. В качестве катализатора используется азотнокислое серебро. Оптическую плотность раствора определяют при длине волны 530 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 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.

---

[1] 1 млн$^{-1}$ = 1 мг/кг.

Таблица 1- Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений	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[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), $\pm\delta_{X_\varphi}$, %
Диапазон измерений в млн$^{-1}$					
От 100 до 1000 вкл.	20	25	23	50	46
Св.1000 до 10000 вкл.	14	20	18	40	36
Св.1000 до 10000 вкл.	10	15	13	30	26
Диапазон измерений в %					
От 0,01 до 0,1 вкл.	20	25	23	50	46
Св.0,1 до 1 вкл.	14	20	18	40	36
Св.1 до 5 вкл.	10	15	13	30	26
Примечание – *n* - количество результатов параллельных определений, необходимых для получения окончательного результата измерений					

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда и материалы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 530$ нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

---

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

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

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104-2001.

Гири по ГОСТ 7328-2001.

Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов марганца с массовой концентраций 1 мг/см^3.

Чашки из стеклоуглерода или

Чашки платиновые по ГОСТ 6563–75.

Колбы мерные вместимостью 100, 1000 см^3 по ГОСТ 1770-74.

Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3 по ГОСТ 29227-91.

Цилиндры 1-100 по ГОСТ 1770-74.

Воронки В ХС по ГОСТ 25336-82.

Стаканы термостойкие вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 25336-82.

Стаканы для взвешивания СВ по ГОСТ 25336-82.

Тигли фарфоровые по ГОСТ 9147-80.

Чашки фарфоровые по ГОСТ 9147-80.

Ступка и пестик фарфоровые по ГОСТ 9147–80.

Баня песчаная.

Сита алюминиевые и капроновые

Фильтры обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

Сита почвенные с размером ячеек 1 мм по ГОСТ 6613–86.

Банки из стекла или полиэтилена с широким горлом и притертыми или винтовыми крышками вместимостью 1000 см^3.

Эксикатор по ГОСТ 25336-82.

Плитка электрическая лабораторная с регулятором нагрева и закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

Муфельная печь любого типа, позволяющая получать и поддерживать температуру нагрева до 500°С.

Примечания.

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

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.2 Реактивы

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484-78.

Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552-80.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77.

Кислота соляная (хлористоводородная) по ГОСТ 3118-77.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277-75.

Аммоний надсернокислый (персульфат аммония) по ГОСТ 20478-75.

Водорода перекись по ГОСТ 10929-76.

Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

Примечания.

1 Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации чда или хч.

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 12.1.007-76 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.

4.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

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

6 УСЛОВИЯ 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», ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность» и другими нормативными документами, утверждёнными и применяемыми в установленном порядке.

При отборе проб составляется сопроводительный документ, в котором указывается:

- наименование и адрес заказчика;
- цель отбора проб (цель анализа);
- место, дата и время отбора проб;
- номер пробы;
- тип пробы, метод отбора;
- наименование НД на метод отбора проб;
- используемое пробоотборное устройство;
- материал емкости;
- условия отбора проб (t°, pH);
- описание пробы (цвет, консистенция и т.д.);
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка средства измерений

Подготовку спектрофотометра или фотоэлектроколориметра к работе проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Приготовление раствора аммония персульфата

Навеску 25 г аммония персульфата растворяют в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ в дистиллированной воде и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения 1 месяц.

8.2.2 Приготовление раствора серебра азотнокислого

Навеску 1,6987 г серебра азотнокислого растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

Хранят в темной склянке до внешних изменений.

8.2.3 Приготовление раствора соляной кислоты 0,5 М

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ наливают 200 $см^3$ дистиллированной воды, приливают 40 $см^3$ концентрированной соляной кислоты (ρ = 1,19 г/ $см^3$), перемешивают, охлаждают и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения 6 месяцев.

8.3 Приготовление градуировочных растворов

8.3.1 Приготовление основного градуировочного раствора с концентрацией 1 мг/$см^3$

Раствор готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. В 1 $см^3$ раствора должен содержать 1 мг иона марганца.

Срок хранения 1 месяц.

8.3.2 Приготовление рабочего градуировочного раствора I с концентрацией 0,1 мг/$см^3$

Раствор готовят соответствующим разбавлением основного градуировочного раствора. В 1 $см^3$ раствора должен содержаться 0,1 мг иона марганца.

Раствор готовят в день проведения анализа.

8.3.3 Приготовление рабочего градуировочного раствора II с концентрацией 0,01 мг/см^3

Раствор готовят соответствующим разбавлением рабочего градуировочного раствора 1. В 1 см^3 раствора должен содержаться 0,01 мг иона марганца.

Раствор готовят в день проведения анализа.

8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с содержанием ионов марганца от 0,005 до 0,5 мг/100 см^3. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п.6 и 10.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора I (С = 0,1 мг/см^3), помещаемая в мерную колбу вместимостью 100 см^3, (см^3)	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора II (С = 0,01 мг/см^3), помещаемая в мерную колбу вместимостью 100 см^3, (см^3)	Содержание ионов марганца в градуировочных растворах, мг/100 см^3
1	0,0	0,0	0,00
2		0,5	0,005
3		1,0	0,01
4		2,0	0,02
5	0,5	5,0	0,05
6	1,0		0,1
7	5,0		0,5

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

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абцисс – содержание ионов марганца в мг/100 см^3 (мг/проба).

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

где X – результат контрольного измерения содержания ионов марганца в образце для градуировки;

C – аттестованное содержание ионов марганца 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, %.

Точную массу навески абсолютно сухой пробы почвы (г) вычисляют по формуле:

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

где К – коэффициент пересчета (4).

9 МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ И ИХ УСТРАНЕНИЕ

9.1 Определению мешают присутствующие в растворе восстановители, в том числе хлорид-ионы. Их удаляют, предварительно выпаривая анализируемый раствор и несколько раз обрабатывая остаток концентрированной азотной кислотой, окисляющей присутствующие восстановители.

Хлорид ионы можно удалить повторяющимся кипячением раствора в присутствии концентрированной серной кислоты (5 $см^3$ кислоты на 100 $см^3$ раствора). Между процедурами кипячения стенки стакана тщательно опо-

ласкивают водой. Однако нужно иметь в виду, что при анализе растворов с концентрацией кальция, достаточной для образования гипса, использовать серную кислоту необходимо с осторожностью из-за возможного помутнения раствора.

9.2 Органические вещества, которые могут переходить в вытяжки, разрушаются путем предварительного прокаливания пробы. При высоком содержании органических веществ следует добавить к пробе по 5 $см^3$ концентрированой азотной и концентрированной серной кислоты, выпарить в фарфоровой чашке до появления паров серной кислоты. Вместо серной кислоты можно использовать перекись водорода.

9.3 Мешающее влияние железа устраняют добавлением концентрированной ортофосфорной кислоты в пробу *до окисления персульфатом* (см. п.11).

Фосфорная кислота образует бесцветные фосфатные комплексы с железом. Однако при анализе почв с высоким содержанием титана добавление к анализируемому раствору ортофосфорной кислоты может привести к образованию труднорастворимого фосфата титана. Помутнение такого раствора может быть устранено добавлением концентрированной серной кислоты.

10 ПОДГОТОВКА ПРОБ К АНАЛИЗУ

10.1 Пробы доводят до воздушно-сухого состояния в зависимости от содержания влаги, разложив на слое бумаги на лабораторном столе.

После тщательного перемешивания пробу распределяют равномерным слоем (1 см) и отбирают методом квартования необходимое для анализа количество образца. Затем измельчают в фарфоровой ступке, хранят в коробках или пакетах.

Навеску 0,1-0,5 г (в зависимости от предполагаемого содержания марганца) помещают в фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи при t = (400-450)°С в течение трех часов.

10.2 Остаток после прокаливания, помещенный в чашку из стеклоуглерода (или в платиновую чашку), обрабатывают 10-20 $см^3$ хлористоводородной кислоты (ρ = 1,19) и нагревают до разложения силикатной части и затем до образования влажных солей. Ещё раз добавляют 5 $см^3$ хлористоводородной кислоты для перевода всех солей в хлориды и выпаривают досуха.

К остатку приливают 20 $см^3$ 0,5 М хлористоводородной кислоты и нагревают до растворения остатка. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доливают до метки дистиллированной водой.

10.3 В том случае, если анализируются пробы на силикатной основе (с большим содержанием кремнекислоты), разложение остатка после прокаливания можно проводить двумя способами:

- к остатку после прокаливания добавляют 10 $см^3$ концентрированной фтористоводородной кислоты (выпаривают полностью);

- к остатку после прокаливания добавляют 10 $см^3$ смеси концентрированных фтористоводородной и азотной кислот (1:1), нагревают на плитке при умеренном нагреве, пока объем раствора не уменьшится до 1-2 $см^3$. Если кремнекислота разложилась не полностью, процедуру повторяют.

Затем пробу обрабатывают хлористоводородной кислотой, как указано в п.10.2.

Если раствор мутный, его фильтруют через фильтр «белая лента».

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

В термостойкий стакан вместимостью 100 $см^3$ помещают 10 $см^3$ раствора, полученного после разложения пробы по п.10.2, и добавляют примерно 25 $см^3$ дистиллированной воды. Приливают 3 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Затем прибавляют 2 $см^3$ концентрированной ортофосфорной кислоты и нагревают до кипения.

Добавляют 5 $см^3$ раствора персульфата аммония, 2-3 капли раствора нитрата серебра и кипятят 5 минут под тягой.

После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность полученного раствора измеряют при λ = 530 нм по отношению к холостому опыту в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм. Содержание марганца мг/100 $см^3$ (мг/проба) находят по градуировочному графику.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Массовую долю марганца X ($млн^{-1}$) вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot 1000}{m_{абс.сух.}} \cdot 10 \qquad (6)$$

где C – содержание марганца в пробе, найденное по градуировочному графику, мг/проба;

$m_{абс.сух.}$ – масса пробы, пересчитанная на абсолютно-сухую, г.

12.2 Массовую долю марганца X_1 (%) вычисляют по формуле

$$X_1 = X \cdot 10^{-4} \quad \text{или} \qquad (7)$$

$$X = \frac{C}{m_{абс.сух.}} \qquad (8)$$

где C – содержание марганца в пробе, найденное по градуировочному графику, мг;

$m_{абс.сух}$ – масса пробы, пересчитанная на абсолютно-сухую, мг.

Примечание

При разбавлении раствора, полученного после разложения пробы, при расчете учитывается степень разбавления.

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

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (9)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$| X_1 - X_2 | \leq 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср}, \qquad (10)$$

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

Таблица 3 - Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
Диапазон измерений в млн$^{-1}$	
От 100 до 1000 вкл. Св.1000 до 10000 вкл. Св.1000 до 10000 вкл.	56 39 28
Диапазон измерений в %	
От 0,01 до 0,1 вкл. Св.0,1 до 1 вкл. Св.1 до 5 вкл.	56 39 28

При невыполнении условия (9) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

12.4 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 4.

Таблица 4 - Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Диапазон измерений в млн$^{-1}$	
От 100 до 1000 вкл.	70
Св.1000 до 10000 вкл.	56
Св.1000 до 10000 вкл.	42
Диапазон измерений в %	
От 0,01 до 0,1 вкл.	70
Св.0,1 до 1 вкл.	56
Св.1 до 5 вкл.	42

12.5 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 5.

Таблица 5 - Значения критической разности при вероятности P=0,95

Диапазон измерений	Критическая разность[4] (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях при $n_1 = n_2 = 2$), $CD_{0,95}$, %
Диапазон измерений в млн$^{-1}$	
От 100 до 1000 вкл.	64
Св.1000 до 10000 вкл.	50
Св.1000 до 10000 вкл.	36
Диапазон измерений в %	
От 0,01 до 0,1 вкл.	64
Св.0,1 до 1 вкл.	50
Св.1 до 5 вкл.	36
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.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

13.1 $X \pm \Delta$, 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.

13.2 $X_{ср} \pm \Delta_x$, 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.

[4] Соответствует пределу воспроизводимости по РМГ 61-2003

13.3 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).

14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- 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).

14.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений 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 раствор после разложения пробы делают добавку (С) и получают результат анализа рабочей пробы с добавкой (Х').

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

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = | X' - X - C_д | \qquad (11)$$

где X' – результат анализа в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (10), млн$^{-1}$;

Х – результат анализа в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (10), млн$^{-1}$.

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле

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

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие содержанию марганца 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 анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$К_к \le К \qquad (13)$$

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

14.2 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

$$K_к = | X' - X |, \qquad (14)$$

где X' – результат анализа в рабочей пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (10), млн$^{-1}$ (%);

X – результат анализа в рабочей пробе, полученной путем варьирования навески – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (10), млн$^{-1}$ (%).

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2}, \qquad (15)$$

где $\Delta_{л,X}$, $\Delta_{л,X}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие содержанию марганца 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:

$$К_к \le К \qquad (16)$$

При невыполнении условия (16) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (16) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению

14.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с применением образцов для контроля

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

$$K_к = | C_{ср} - C | \qquad (17)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой доли марганца в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (10), млн$^{-1}$ (%);

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л, \qquad (18)$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

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 анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (19)$$

При невыполнении условия (19) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (19) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.03.03.54 / 2010

Методика выполнения измерений массовой доли марганца в пробах почв, грунтов донных отложений, илов, отходов производства и потребления фотометрическим методом с персульфатом аммония,

наименование измеряемой величины; объекта и метода 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 по разработке методики выполнения измерений

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, 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 [illegible]

Дата выдачи: 04.06.2010

Срок действия: ----------

Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru