ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

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



И.Л.Феофанов

2010 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ АЗОТА НИТРАТОВ В ПРОБАХ ПОЧВ, ГРУНТОВ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ИЛОВ, ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.67-10

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2010 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит ФГУ «ФЦАО».

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

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли азота нитратов в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, отходов производства и потребления фотометрическим методом с салициловой кислотой.

Диапазон измерений массовой доли азота нитратов от 0,23 до 23 млн$^{-1}$.

Если массовая доля азота нитратов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление вытяжки таким образом, чтобы массовая концентрация азота нитратов соответствовала регламентированному диапазону.

Определению мешают соли аммония и хлорид-ионы при содержании более 30 мг/дм^3. Влияние их устраняется в процессе обработки вытяжки (п.10).

1 ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения азота нитратов основан на взаимодействии нитрат-ионов с салициловой кислотой с образованием желтого комплексного соединения. Оптическую плотность раствора измеряют при λ=410 нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 20 мм.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

– оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

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

Диапазон измерений (массовая доля), млн$^{-1}$	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n=1), σ_R, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n=2), $\sigma_{R_{\bar{x}_n}}$, %	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), $\pm\delta_{\bar{x}_n}$, %
От 0,23 до 5 вкл.	12	18	16	36	32
Св. 5 до 23 вкл.	9	12,5	11	25	22
Примечание – n - количество результатов параллельных определений, необходимых для получения окончательного результата измерений					

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

- Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр любого типа, позволяющий измерить оптическую плотность при λ=410 нм.
- Кюветы с длиной поглощающего слоя 20 мм.
- Весы лабораторные аналитические общего назначения, например, ВЛР-200 по ГОСТ 24104-2001.
- Гири по ГОСТ 7328-2001.
- Стандартный образец состава раствора нитрат-ионов с погрешностью аттестованного значения не более 1 % при P=0,95.

[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.

- pH – метр любого типа.
- Шкаф сушильный общелабораторного назначения типа СНОЛ.
- Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.
- Капроновые сита с диаметром отверстий 0,25 мм.
- Фарфоровые ступки с пестиками по ГОСТ 9147-80.
- Водяная баня.

3.2 Посуда

- Колбы мерные, наливные 2-100-2, 2-250-2, 2-500-2 по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$ по ГОСТ 29227-91.
- Пипетки с одной отметкой вместимостью 5, 10 $см^3$ по ГОСТ 29169-91.
- Бюретка 6-2-5 по ГОСТ 29251-91.
- Мензурки или цилиндры 1(3)-25, 1(3)-100, 1(3)-500, 1(3)-1000 по ГОСТ 1770-74.
- Колбы конические типа Кн-2-100 ХС, Кн-2-250 ХС, Кн-2-500 ТС по ГОСТ 25336-82.
- Стаканы химические Н-1-250 ТХС, В-1-500 ТХС по ГОСТ 25336-82.
- Воронки лабораторные В-75-110 ХС по ГОСТ 25336-82.
- Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-14/8, СВ-34/12 по ГОСТ 25336-82.
- Эксикатор по ГОСТ 25336-82.
- Пробирки колориметрические П-2-10-0,1 ХС по ГОСТ 25336-82.

Примечание. 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.

3.3 Реактивы и материалы

- Калий азотнокислый по ГОСТ 4217-77.
- Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220-75.

- Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490-75.
- Калий сернокислый по ГОСТ 4145-74.
- Калий-натрий виннокислый 4-водный (Сегнетова соль) по ГОСТ 5845-79.
- Калия гидроокись по ГОСТ 24363-80.
- Натрий углекислый кислый по ГОСТ 4201-79.
- Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77.
- Реактив Несслера по ТУ 6-09-2089.
- Ртуть иодная по ТУ 6-09-02-374.
- Калий йодистый ГОСТ по 4232-74.
- Ртуть хлорная.
- Салициловая кислота по ГОСТ 624-70.
- Серебро сернокислое по ТУ 6 – 09 – 3703.
- Серная кислота по ГОСТ 4204-77.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87.
- Толуол по ГОСТ 5789-78.
- Катионит КУ-2 или СБС.
- Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" и "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

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

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

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

4.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76 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 12.0.004-90.

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 установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

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

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающего воздуха (20±5)°С;

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

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

напряжение сети (220±22) В;

частота переменного тока (50 ±1) Гц.

7 ОТБОР ПОДГОТОВКА 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 по-

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

При отборе проб составляется акт отбора проб по утвержденной форме, в которой указывается:

- цель анализа;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробы, дата;

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора

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

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Приготовление бидистиллированной воды, не содержащей аммиака

а) Дважды перегнанную воду пропускают через колонку с катионитом КУ-2 или СБС.

б) Вторично перегоняют дистиллированную воду, предварительно подкислив серной кислотой и добавив марганцовокислый калий до четкой малиновой окраски.

в) Упаривают дистиллированную воду до 1/4 объема после добавления двууглекислого натрия (0,1 – 0,5 г на 1 $дм^3$). Полученную воду проверяют на наличие аммиака реактивом Несслера и используют для приготовления реактивов и разбавления проб.

8.2.2 Приготовление раствора гидроксида натрия и сегнетовой соли

400 г гидроксида натрия и 60 г сегнетовой соли помещают в стакан вместимостью 1000 $см^3$, растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения 3 месяца.

8.2.3 Приготовление раствора салициловой кислоты (о- гидрооксибензойной)

Навеску 1,0 г салициловой кислоты помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, растворяют в 50 $см^3$ этилового спирта, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки этиловым спиртом. Раствор готовят в день проведения анализа.

8.2.4 Приготовление раствора калия сернокислого, 0,05%

Навеску 0,5 г калия сернокислого растворяют в 1 $дм^3$ безаммиачной бидистиллированной воды.

Раствор хранят до внешних изменений.

8.2.5 Приготовление раствора калия хромовокислого, 10%

10 г калия хромовокислого растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 6 месяцев.

8.3 Приготовление градуировочных растворов нитрат-ионов

8.3.1 Приготовление основного градуировочного раствора нитрат-ионов с концентрацией 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 нитрат-ионов.

Приготовление из соли:

Навеску (0,1631 г) калия азотнокислого, предварительно высушенного при 105°С, помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, растворяют в 50 $см^3$ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой (1 $см^3$ содержит 0,1 мг нитрат-ионов).

Срок хранения 3 месяца.

8.3.2 Приготовление рабочего градуировочного раствора нитрат-ионов с концентрацией 0,01 мг/$см^3$

10 $см^3$ основного градуировочного раствора нитрат-ионов переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. 1 $см^3$ раствора содержит 0,01 мг нитрат-ионов.

Раствор готовят в день проведения анализа.

8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией нитрат-ионов 0,1-10,0 мг/дм^3. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п.6 и 10.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2.

В ряд колориметрических пробирок вместимостью 10 см^3 отбирают последовательно пипеткой растворы указанные в таблице 2.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки при анализе нитрат-ионов

№ р-ра	Массовая концентрация нитрат-ионов в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть градуировочного раствора с концентрацией 0,01 мг/см^3, помещаемая в пробирку вместимостью 10 см^3, см^3
1	0,00	0,00
2	0,1	0,1
3	0,5	0,5
4	1,0	1,0
5	2,0	2,0
6	4,0	4,0
7	6,0	6,0
8	10,0	10,0

Растворы переносят в фарфоровые чашки, добавляют 2 см^3 раствора салициловой кислоты и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток смешивают с 2 см^3 концентрированной серной кислоты и оставляют на 10 минут. Затем содержимое чашки разбавляют 10 – 15 см^3 дистиллированной воды, приливают приблизительно 15 см^3 раствора гидроксида натрия и сегнетовой соли, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, смывая стенки чашки дистиллированной водой. Колбу охлаждают в холодной воде до комнатной температуры, доводят дистиллированной водой до метки и полученный окрашенный раствор сразу же фотометрируют при длине волны 410 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 мм. Одновременно с обработкой

градуировочных растворов проводят "холостой опыт" с дистиллированной водой, который используют в качестве раствора сравнения.

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 нитрат-иона, мг/дм^3.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при смене партий реактивов, после поверки или ремонта приборов, 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:

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

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

C – аттестованное значение массовой концентрации нитрат-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 вы-

полнить 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.

9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ПРОБЫ

9.2.1 Подготовка фарфоровых чашек.

Пустые пронумерованные чашки доводят до постоянной массы в сушильном шкафу при t = (105±5)°С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

9.2.2 Для пересчета массы навески на абсолютно сухую пробу определяют содержание гигроскопической влаги. Для этого берут 3 навески той же массы (5 г воздушно-сухой пробы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм), помещают в предварительно подготовленные фарфоровые чашки 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:

$$K = \frac{100}{100 + g_{ср.}} , \quad \text{где} \qquad (4)$$

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

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

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

где К – коэффициент пересчета (4).

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Нитрат-ионы вследствие их растворимости в воде извлекают из пробы водной вытяжкой или 0,05% раствором сульфата калия. Лучше извлекать нитрат-ионы раствором сульфата калия, так как в этом случае фильтрование вытяжки идет быстрее и фильтрат получается прозрачным, что особенно важно, когда проба диспергируется.

5 г воздушно-сухой пробы помещают в колбу, приливают 50 $см^3$ безаммиачной дистиллированной воды или 0,05 %-ного раствора сульфата калия и взбалтывают в течение 3 минут.

Одновременно берут навеску для определения влажности почвы.

Вытяжку фильтруют через складчатый фильтр, предварительно промытый горячей безаммиачной водой до прекращения окрашивания фильтрата в желтый цвет реактивом Несслера. Первые порции (5-10 $см^3$) фильтрата отбрасывают, мутный раствор несколько раз перефильтровывают через тот же фильтр.

Если определение нитрат-ионов не может быть проведено сразу же после приготовления вытяжки, в нее добавляют 2 капли (на 100 $см^3$ вытяжки) толуола. В консервированном виде вытяжка может храниться не более 2 дней. Перед определением нитрат-ионов следует сделать качественное испытание вытяжки на содержание ионов аммония и хлорид-ионов.

Присутствие в вытяжке значительных количеств аммонийных солей снижает результаты определения. Для предотвращения отрицательного влияния солей перед выпариванием вытяжки в фарфоровую чашку добавляют 2 – 3 капли 10% раствора сернокислого калия.

Присутствие в вытяжке хлорид-ионов также мешает определению. При содержании хлорид-ионов более 30 мг/$дм^3$ к 100 $см^3$ вытяжки добавляют эквивалентное количество сернокислого серебра, смесь взбалтывают 10 минут, затем фильтруют через складчатый фильтр.

В большинстве случаев высокая чувствительность метода допускает устранение мешающего влияния хлорид-ионов простым разбавлением пробы.

В зависимости от ожидаемого содержания нитрат-ионов берут 5-10 $см^3$ подготовленной вытяжки, помещают в фарфоровую чашку соответствующего объема и выпаривают на водяной бане с электрическим обогревом.

Далее поступают, как указано в п. 8.4.

Примечание. Если в течение рабочего дня нет возможности довести определение нитратов до конца, лучше прервать анализ после выпаривания вытяжки. Нитраты в виде сухого остатка сохраняются без изменения долгое время.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание азота нитратов ($млн^{-1}$) в анализируемой пробе рассчитывают по формуле

$$X = K \cdot \frac{C \cdot V_1 \cdot V_3}{V_2 \cdot a} \cdot n \cdot 0{,}23, \quad \text{где:} \qquad (6)$$

X – содержание нитратного азота в пробе, $млн^{-1}$;

C - концентрация нитрат-ионов в растворе, найденная по калибровочному графику, $мг/дм^3$;

V_1 – общий объем вытяжки, (50 $см^3$);

V_2 – объем аликвотной части, взятый для анализа, $см^3$;

V_3 – вместимость пробирки, 10 $см^3$;

a – навеска пробы, г;

K – коэффициент пересчета на абсолютно-сухую пробу (4);

n – коэффициент разведения;

0,23 – коэффициент пересчета нитрат-ионов на нитратный азот.

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

12.1 $X \pm \Delta$, 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.

12.2 $X_{ср} \pm \Delta_x$, 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.

12.3 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).

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср}, \qquad (8)$$

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

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

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

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

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

Диапазон измерений (массовая доля), млн$^{-1}$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя параллельными результатами измерений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,23 до 5 вкл.	34	50
Св. 5 до 23 вкл.	25	35

13.3 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 4.

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

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Критическая разность[3] (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях при $n_1 = n_2 = 2$), $CD_{0,95}$, %
От 0,23 до 5 вкл.	45
Св. 5 до 23 вкл.	31
Примечание - n_1 - количество результатов параллельных определений, полученных в первой лаборатории; n_2 - количество результатов параллельных определений, полученных во второй лаборатории.	

14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

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

14.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Контроль погрешности выполняют в одной серии с КХА рабочих проб. Образцами для контроля являются реальные пробы.

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

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

[3] Соответствует пределу воспроизводимости по РМГ 61-2003

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = | X' - X - С_д | \qquad (9)$$

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

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

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле

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

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

$$К_к \le К \qquad (11)$$

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

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 $К_к$ с нормативом контроля К.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | X' - X |, \qquad (12)$$

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

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

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2}, \qquad (13)$$

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

$$К_к \le К \qquad (14)$$

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

14.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | C_{ср} - C | \qquad (15)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой доли азота нитратов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8), млн$^{-1}$;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л, \qquad (16)$$

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

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов 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:

$$K_к \leq K \qquad (17)$$

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.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.03.03.11 / 2010

Методика выполнения измерений массовой доли азота нитратов в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, отходов производства и потребления фотометрическим методом с салициловой кислотой,

наименование измеряемой величины; объекта и метода измерений

разработанная ФГУ «ФЦАО» (г. Москва), Филиал ФГУ «ЦЛАТИ по ДВФО»-«ЦЛАТИ по Приморскому краю»,

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

Дата выдачи: 04.02.2010 г.

Срок действия: – –

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

Приложение к свидетельству № 223.1.03.03.11 / 2010
об аттестации методики выполнения измерений
массовой доли азота нитратов в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, отходов производства и потребления фотометрическим методом с салициловой кислотой

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, (массовая доля), млн$^{-1}$	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n=1), σ_R, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n=2), $\sigma_{R_{\bar{x}}}$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95 и n=1), ± δ,%	Показатель точности[2] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95 и n=2), $\pm\delta_{\bar{x}}$,%
От 0,23 до 5 включ.	12	18	16	36	32
Св. 5 до 23 включ.	9	12,5	11	25	22

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

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

Диапазон измерений, (массовая доля), млн$^{-1}$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %	Критическая разность[3] (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях при $n_1 = n_2 = 2$), $CD_{0,95}$, %
От 0,23 до 5 включ.	34	50	45
Св. 5 до 23 включ.	25	35	31

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

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

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

gost.e-ecolog.ru

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