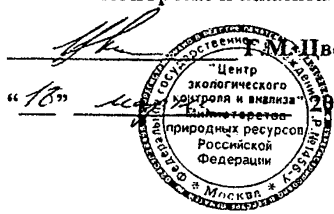
МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»



Г.М.Цветков

"16" 2003 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПРОБАХ ПОЧВ И ГРУНТОВ ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА ЖИДКОСТИ «ФЛЮОРАТ-02»

ПНД Ф 16.1:2.21-98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА

1998

(Издание 2007 года)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» Министерства природных ресурсов Российской Федерации

Зам. директора ФГУ «ЦЭКА» – главный метролог  К.И. Машкович

Разработчик:
ООО «Люмэкс»
Адрес: 192029 Санкт-Петербург, *пр.* Обуховской обороны, д.70, корп.2
Почтовый адрес: BOX 1234 Санкт-Петербург 190000
Телефон: (812)718-53-90, 718-53-91
Факс: (812)718-68-65
E-mail: gost.e-ecolog.ru

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - МВИ) массовой доли нефтепродуктов (далее - НП) в пробах почв и грунтов на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

Диапазон измеряемых концентраций - 0,005-20 мг/г. Влияние органических веществ, содержащихся в почве, устраняется в процессе пробоподготовки. Методика не обеспечивает характеристик погрешности, приведенных в п.2, при определении легких нефтепродуктов (бензин), а также индивидуальных соединений, входящих в состав нефтепродуктов.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1 - Значения показателя повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности

Диапазон измерений, мг/г	σ_r, %	σ_R, %	$\pm\delta_c$, %	$\pm\delta$, %
От 0,005 до 0,25 вкл.	9	13	22	34
Свыше 0,25 до 20,0 вкл.	6	9	17	25

Примечание. В таблице использованы следующие обозначения: σ_r - показатель повторяемости (относительное значение среднего квадратического отклонения повторяемости), σ_R - показатель воспроизводимости (относительное значение среднего квадратического отклонения воспроизводимости), $\pm\delta_c$ - показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P = 0,95) $\pm\delta$ - показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P = 0,95).

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке качества проведения испытаний в лаборатории;

- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

3.1 Средства измерений

Анализатор жидкости «Флюорат-02»	ТУ 4321-001-20506233-94
Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г	ГОСТ 24104 - 2001
Пипетки мерные с одной отметкой 2-го класса точности вместимостью 10, 25 $см^3$	ГОСТ 29169 - 91
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 29227 - 91
Колбы мерные 2-50-2, 2-25-2	ГОСТ 1770 - 74
Цилиндр мерный вместимостью 25 $см^3$	ГОСТ 1770 – 74
Государственный стандартный образец состава раствора нефтепродуктов в гексане (1 $мг/см^3$, погрешность аттестованного значения не более ± 3 %)	ГСО 7950-2001

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками. Средства измерения должны быть поверены в установленные сроки

3.2 Вспомогательные устройства и материалы

Сито с размером отверстий 1 мм	
Фарфоровая ступка с пестиком	ГОСТ 9147-80

Перемешивающее устройство (например, типа ПЭ-6300, 6410, 6500 или аналогичное)

Колонка хроматографическая стеклянная (внутренний диаметр 10 мм, длина 20 см)

Колбы плоскодонные вместимостью 100 и 250 $см^3$ с пришлифованной пробкой (П-1-100(250)-29/32)	ГОСТ 25336-82
Фарфоровая чашка или	ГОСТ 9147-80
кварцевая чашка	ГОСТ 19908-90
Эксикатор, заполненный осушителем	ГОСТ 25336-82
Стаканы лабораторные термостойкие вместимостью 50 и 100 $см^3$ типа В-1	ГОСТ 25336-82
Воронка химическая	ГОСТ 25336-82
Бюкс (стаканчик для взвешивания)	ГОСТ 25336-82

Муфельная печь любого типа, обеспечивающая поддержание температуры в диапазоне 150 - 600°С

Фильтры «красная лента»	ТУ 6-09-1678-86
Вата медицинская гигроскопичная	ГОСТ 5556-81
или стекловолокно	ГОСТ 10727-91
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72

Порядок подготовки стеклянной посуды к выполнению измерений приведен в Приложении А.

3.3 Реактивы

Гексан для УФ-спектроскопии, оптическая плотность на длине волны 200 нм не более 0,5, например сорт 1 ос.ч. производства фирмы «Криохром», проверенный на чистоту согласно п.8.2.

Хлороформ, х.ч. или ч.д.а. или	ГОСТ 20015-88
Хлористый метилен, х.ч. или ч.д.а. перегнанный	ГОСТ 9968-86

Оксид алюминия для хроматографии, фракция 50 - 150 мкм, например производства фирмы «Флука», номер по каталогу 06300

Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Флуориметрический метод измерения массовой доли нефтепродуктов в почве заключается в последовательном проведении следующих операций:

- экстракции нефтепродуктов из образца хлороформом или хлористым метиленом;
- концентрировании экстракта и очистке его методом колоночной хроматографии;
- измерении интенсивности флуоресценции очищенного экстракта на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-78, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79, а также требования, изложенные в технической документации на анализатор «Флюорат-02».

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12 1.004-85 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в

процессе тренировки и уложившегося в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЯ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха 20 ± 5 °С;
- атмосферное давление 84.0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);
- влажность воздуха не более 80% при температуре 25°С;
- напряжение в сети 220 ± 22 В;
- частота в сети 50 ±1 Гц.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: отбор и подготовка проб к анализу, контроль чистоты растворителей, приготовление растворов для градуировки анализатора и градуировка анализатора «Флюорат-02», подготовка хроматографической колонки.

8.1 Отбор и подготовка пробы

Отбор и хранение проб почвы по ГОСТ 17.4.3.01-83.

Влажные грунты и почвы высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Измельчают в фарфоровой ступке. Просеивают через сито 1 мм.

8.2 Проверка чистоты гексана

Подготавливают анализатор жидкости «Флюорат-02» к работе и помещают в канал возбуждения светофильтр № 1, а в канал регистрации - светофильтр № 3.

Устанавливают в кюветное отделение кювету с гексаном, входят в меню «Градуировка», переводят курсор на значение параметра «J0» и нажимают «Ent». Записывают в журнал полученное значение ($Ф_{гекс}$). Помещают в кюветное отделение кювету с раствором НП в гексане с концентрацией $С_{нп}$, равной 10 мг/дм^3 (п.8.3.2), пере-

водят курсор на значение параметра «J0» и нажимают «Ent». Записывают полученное значение ($Ф_{нп}$) в журнал. Рассчитывают минимальную концентрацию НП в гексане ($С_{мин}$, *мг/дм*^{3}) по формуле

$$C_{мин} = 0{,}1 \cdot \frac{Ф_{гекс}}{Ф_{НП} - Ф_{гекс}} \cdot C_{НП}, \qquad (1)$$

Гексан пригоден для выполнения определения, если полученное значение концентрации НП ($С_{мин}$) не превосходит 0,1 мг/дм^3 при анализе незагрязненных или слабо загрязненных почв (см. таблицу 2, п.9.1) и 0,5 мг/дм^3 при анализе загрязненных почв. В противном случае растворитель необходимо заменить.

Примечание. В основном тексте методики описан порядок работы с использованием анализаторов «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М». Порядок работы на анализаторах модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» приведен в приложении Б.

8.3 Приготовление градуировочных растворов

Подготовку посуды для приготовления растворов проводят согласно Приложению А.

8.3.1 Раствор нефтепродуктов в гексане, массовая концентрация 100 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 5 см^3 стандартного образца состава раствора нефтепродуктов в гексане (1 мг/см^3), разбавляют гексаном до метки и тщательно перемешивают. Раствор устойчив не менее 3 месяцев при хранении в мерной колбе с пришлифованной пробкой в условиях, исключающих испарение растворителя.

8.3.2 Градуировочный раствор нефтепродуктов в гексане, массовая концентрация 10 мг/дм^3

5 см^3 раствора нефтепродуктов в гексане, подготовленного по п.8.3.1, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, разбавляют гексаном до метки и тщательно перемешивают. Раствор устойчив не менее 3 месяцев при хранении в мерной колбе с пришлифованной пробкой в условиях, исключающих испарение растворителя.

8.4 Градуировка анализатора и проверка приемлемости градуировочной характеристики

При градуировке анализатора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 1, а в канале регистрации - светофильтр № 3.

Градуировку анализатора осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции чистого растворителя (гексана) и раствора нефтепродуктов в гексане.

Входят в меню «Градуировка», устанавливают C0=0 и C1=10,00. При помощи клавиш со стрелками переводят курсор на ячейку со значением параметра «J0», в кюветное отделение помещают кювету с гексаном и нажимают клавишу «Ent». Затем переводят курсор на ячейку со значением параметра «J1», в кюветное отделение помещают кювету с градуировочным раствором с концентрацией НП 10 мг/дм^3 и нажимают клавишу «Ent». При этом значения параметров «C2» - «C6» и «J2» - «J6» должны быть равны нулю. После окончания градуировки входят в режим «Измерение».

Для проверки приемлемости градуировочной зависимости готовят 1 - 2 контрольные смеси с концентрацией НП 1 - 10 мг/дм^3, для чего отбирают соответствующие аликвотные порции раствора НП массовой концентрации 100 мг/дм^3 (п.8.3.1) $V_к$, см^3 ($0{,}5<V_к<5$) в сухую чистую мерную колбу вместимостью 50 см^3, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают. Концентрация НП в полученной смеси ($C_к$, мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$C_к = \frac{100 \cdot V_к}{50} = 2 \cdot V_к. \qquad (2)$$

Измеряют концентрацию НП в полученных растворах в режиме «Измерение». Градуировка признается приемлемой, если измеренное значение концентрации НП в смесях отличается от $C_к$ не более чем на 10%. В противном случае градуировку анализатора необходимо повторить.

В случае отказа при градуировке (ошибка E13) необходимо заменить гексан на более чистый.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят после смены стандартных образцов и реактивов, но не реже одного раза в месяц. Образцами для контроля являются образцы массовой концентрации нефтепродуктов 1 - 10 мг/дм^3, приготовленные согласно п.8.4.

Измеряют массовую концентрацию нефтепродуктов в образцах для контроля стабильности градуировочной характеристики в режиме «Измерение» с использованием градуировочной характеристики, заложенной в память анализатора. Градуировочная характеристика признается стабильной, если расхождение между заданным и измеренным значениями массовой концентрации НП не превышает 10 %.

Если расхождение превышает указанное значение, градуировку анализатора необходимо повторить.

Примечание. Лаборатория вправе устанавливать собственные значения нормативов, используемых при проведении контроля при условии, что они не превышают значений, приведенных в настоящем пункте.

8.6 Контроль чистоты экстрагента (хлороформа или хлористого метилена)

В стеклянный стаканчик вместимостью 50 см^3 помещают 15 см^3 экстрагента, который будет использоваться для экстракции НП из образца почвы (хлороформ или хлористый метилен) и досуха выпаривают в токе воздуха. Остаток растворяют в 5 см^3 гексана и измеряют концентрацию нефтепродуктов в холостой пробе на анализаторе жидкости «Флюорат-02» в режиме «Измерение». Хлороформ пригоден для выполнения определения, если полученное значение концентрации НП не превосходит 0,1 мг/дм^3 при анализе незагрязненных или слабо загрязненных почв и 0,5 мг/дм^3 при анализе загрязненных. В противном случае экстрагент необходимо заменить или произвести его очистку (см. Приложение В) с последующим контролем, как описано выше.

8.7 Подготовка хроматографической колонки

8.7.1 Подготовка оксида алюминия II степени активности по Брокману

Оксид алюминия прокаливают в фарфоровой или кварцевой чашке в муфельной печи при 500-600 °С в течение 4 часов. Охлаждают в печи до температуры 150-200 °С, помещают в эксикатор с осушителем и охлаждают до комнатной температуры. Оксид алюминия быстро переносят в предварительно взвешенный стеклянный сосуд с пришлифованной пробкой, взвешивают и добавляют дистиллированную воду в количестве 3% от массы оксида, тщательно перемешивают интенсивным встряхиванием и выдерживают перед употреблением в течение суток.

Срок хранения в эксикаторе, заполненном осушителем (безводным хлористым кальцием), в посуде с пришлифованной пробкой 1 месяц.

8.7.2 Заполнение хроматографической колонки

Непосредственно перед выполнением анализа необходимо подготовить стеклянную хроматографическую колонку.

В носик колонки помещают небольшое количество ваты, промытой гексаном. В чистом стаканчике взвешивают 2 г оксида алюминия, подготовленного по п.8.7.1, приливают к нему 10 см^3 гексана, перемешивают до получения однородной суспензии и в несколько приемов переносят в колонку, добавляя при необходимости новые порции гексана. При заполнении колонки используется воронка, чтобы оксид алюминия не попал на шлиф. По этой же причине уровень гексана всегда должен быть ниже шлифа.

После заполнения колонку с оксидом алюминия промывают 15 см^3 гексана. Последние порции гексана (3-4 см^3) собирают и измеряют концентрацию нефтепродуктов. Содержание НП в элюате не должно превышать 0,1 мг/дм^3, в противном случае промывку колонки продолжают до достижения вышеуказанного значения.

В процессе работы с колонкой нельзя допускать высыхания сорбента, для этого необходимо поддерживать над оксидом алюми-

ния слой растворителя.

Приготовленную колонку используют однократно.

8.7.3 Контроль условий элюирования НП

При использовании каждой новой партии сорбента перед работой необходимо проводить контроль условий элюирования стандартного раствора НП в гексане с колонки.

Для этого заполняют стеклянную колонку оксидом алюминия согласно п.8.7.2.

В стеклянный стаканчик вместимостью 50 $см^3$ помещают 1 $см^3$ градуировочного раствора НП в гексане (п.8.3.1) и 4 $см^3$ гексана. Перемешивают и количественно переносят на хроматографическую колонку, собирая элюат в мерный цилиндр вместимостью 25 $см^3$ с пришлифованной стеклянной пробкой. Стаканчик промывают небольшими порциями гексана, помещая каждую порцию в хроматографическую колонку. Общий объем элюата должен составлять 25 $см^3$.

После тщательного перемешивания определяют концентрацию нефтепродуктов в режиме «Измерение» и вычисляют степень извлечения НП после прохождения через колонку:

$$\eta = \frac{X_к}{C_к}, \qquad (3)$$

где η - степень извлечения НП;

$X_к$ - концентрация НП в гексановом растворе, измеренная на анализаторе, $мг/дм^3$;

$C_к$ - расчетная массовая концентрация НП в гексановом растворе, $мг/дм^3$;

Сорбент пригоден к использованию при степени извлечения не менее 0,85 (т.е. потери НП не должны превышать 15%).

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Проведение анализа возможно двумя способами: стандартным и упрощенным. При работе со свежезагрязненными и фоновыми (незагрязненными) пробами, а также, если на серии представи-

тельных проб установлено, что результаты по двум способам пробоподготовки различаются на величину, меньшую, чем значение характеристики погрешности МВИ (табл.1), подготовку пробы допускается проводить упрощенным способом. В остальных случаях пробоподготовку проводят стандартным способом.

9.1 Подготовка пробы стандартным способом

Навеску почвы (табл.2), подготовленной по п.8.1, помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3.

Таблица 2 - Навеска почвы (грунта) в зависимости от степени загрязненности

Почвы (грунты)	Ожидаемое содержание нефтепродуктов, мг/г	Масса навески, г
Незагрязненные и слабозагрязненные	менее 0,1	1,0
В черте города и возле промышленных объектов	0,1 – 1	0,5
Сильнозагрязненные	более 1	0,2

К пробе добавляют при помощи пипетки 10 см^3 экстрагента (хлороформа или хлористого метилена) и неплотно закрывают стеклянной пробкой. Колбу помещают на перемешивающее устройство и интенсивно перемешивают в течение 15 мин. Полученный экстракт фильтруют через бумажный фильтр «красная лента», предварительно промытый двумя порциями экстрагента по 10 см^3, собирая фильтрат в стеклянный стаканчик вместимостью 50 см^3.

Колбу ополаскивают 5 см^3 экстрагента и промывают им почву на фильтре, объединяя фильтраты.

Полученный раствор выпаривают досуха в токе воздуха. Сухой остаток растворяют в 5 см^3 гексана и количественно переносят на хроматографическую колонку, приготовленную по п.8.7, собирая элюат в мерный цилиндр вместимостью 25 см^3 с пришлифованной стеклянной пробкой.

Стаканчик промывают небольшими порциями гексана, помещая каждую порцию в хроматографическую колонку. Общий объем элюата должен составлять 25 см^3. Полученный элюат тщательно перемешивают и измеряют в нем концентрацию нефтепродуктов по п.9.3.

Одновременно готовят холостую пробу. Для этого в стеклянный стаканчик вместимостью 50 см^3 помещают 15 см^3 экстрагента, полученный раствор выпаривают досуха в токе воздуха. Сухой остаток растворяют в 5 см^3 гексана и количественно переносят на хроматографическую колонку, приготовленную по п.8.7, собирая элюат в мерный цилиндр вместимостью 25 см^3 с пришлифованной стеклянной пробкой.

Стаканчик промывают небольшими порциями гексана, помещая каждую порцию в хроматографическую колонку. Общий объем элюата должен составлять 25 см^3.

После тщательного перемешивания измеряют концентрацию нефтепродуктов в холостой пробе по п.9.3.

9.2 Подготовка пробы упрощенным способом

Навеску почвы (табл.2), подготовленной по п.8.1, помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3 и добавляют при помощи пипетки 10 см^3 гексана. Колбу устанавливают на перемешивающее устройство и интенсивно перемешивают в течение 15 мин. Полученный экстракт фильтруют через подготовленный фильтр «красная лента»[1] в мерную колбу вместимостью 25 см^3, ополаскивают коническую колбу 5 см^3 гексана и промывают им почву на фильтре, объединяя фильтраты. Затем раствор доводят до метки гексаном, перемешивают и измеряют в нем концентрацию нефтепродуктов по п.9.3.

9.3 Измерение массовой концентрации нефтепродуктов в элюате пробы

Массовую концентрацию нефтепродуктов в элюате пробы,

[1] Перед использованием фильтр промывают двумя порциями гексана по 5 см^3 и измеряют остаточную концентрацию нефтепродуктов во второй порции. Если эта концентрация близка к нулю (не более 0,1 мг/дм^3), то фильтр пригоден для фильтрования пробы. В противном случае требуется дальнейшее промывание фильтра гексаном.

подготовленном по п.9.1 или 9.2, а также в холостой пробе (см.п.9.1) находят в режиме «Измерение» анализатора жидкости «Флюорат-02». Одновременно фиксируют пропускание раствора «*Т*», которое выводится на дисплей анализатора при измерении концентрации. Полученные значения записывают в рабочий журнал.

Если измеренное значение концентрации нефтепродуктов в экстракте оказывается выше 10 мг/дм^3, или же значение «*Т*» меньше, чем 0,75 (75%), то экстракт разбавляют, для чего в сухую мерную колбу вместимостью 25 см^3 отбирают 2 - 5 см^3 экстракта и доводят до метки гексаном. Измеряют интенсивность флуоресценции полученного раствора в режиме «Измерение».

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Концентрацию нефтепродуктов в пробе почвы *X* мг/г, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(C_{изм} \cdot K - C_{хол}) \cdot V_г}{m}, \qquad (4)$$

где, $C_{изм}$ - массовая концентрация НП в гексановом растворе, измеренная на анализаторе, мг/дм^3;

$C_{хол}$ - массовая концентрация НП в растворе холостой пробы, мг/дм^3;

$V_г$ - конечный объем гексанового раствора, дм^3 (0,025);

K - разбавление экстракта по п.9.1 или 9.2, т.е. соотношение объемов полученного разбавленного экстракта и аликвотной порции исходного. Если экстракт не разбавляют, то *K* = 1;

m - масса навески почвы, г.

Если холостую пробу не готовят (при упрощенной пробоподготовке), то

$$X = \frac{C_{изм} \cdot V_г \cdot K}{m}, \qquad (5)$$

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

За результат анализа принимают значение X, вычисленное согласно п.10. Результат измерения в документах, предусматриваю-

щих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, мг/г, $P = 0,95$, где Δ - показатель точности методики:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \qquad (6)$$

Значение δ приведено в таблице 1.

Допускается результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде $X \pm \Delta_л$, мг/г, $P = 0,95$, при условии $\Delta_л < \Delta$, где $\pm \Delta_л$ - значение показателя точности измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

12 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости:

$$X_{max} - X_{min} \le 0,01 \cdot \bar{X} \cdot R, \qquad (7)$$

где X_{max} - больший результат измерений, мг/г;

X_{min} - меньший результат измерений, мг/г;

$\bar{X}$ - среднее арифметическое результатов измерений в обеих лабораториях, мг/г;

R - значение предела воспроизводимости (табл.3), %.

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 3 - Значения предела воспроизводимости для доверительной вероятности P = 0,95

Диапазон измерений, мг/г	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), *R*, %
От 0,005 до 0,25 вкл.	36
Свыше 0,25 до 20,0 вкл.	25

13 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 среднего квадратического отклонения повторяемости, среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности.

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

Образцами для контроля являются рабочие пробы почв, загрязнённой нефтепродуктами, анализируемые по методике. Масса пробы для контроля должна соответствовать удвоенной массе, необходимой для проведения анализа по методике.

Пробу почвы (грунта) делят на две равные части и к одной из них делают добавку нефтепродуктов в виде раствора в гексане таким образом, чтобы их содержание увеличилось по сравнению с исходным на 50 - 150 %. Каждую навеску анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа ис-

ходной рабочей пробы X, и рабочей пробы с добавкой - X'. Результаты анализа исходной рабочей пробы и рабочей пробы с добавкой получают по возможности в одинаковых условиях, т.е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т.д.

Величину добавки ($C_д$, мг/г) рассчитывают по формуле:

$$C_д = \frac{0{,}001 \cdot C_o \cdot V_o}{m}, \qquad (8)$$

где C_o - массовая концентрация нефтепродуктов в стандартном образце (аттестованной смеси), использованном для внесения добавки, мг/дм^3;

V_o - объем стандартного образца (аттестованной смеси), внесенного в качестве добавки, см^3;

$0{,}001$ - коэффициент согласования размерности единиц объема;

m - масса навески почвы, г.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X' - X - C_д |, \qquad (9)$$

где X - результат контрольного измерения массовой доли нефтепродуктов в рабочей пробе, мг/г;

X' - результат контрольного измерения массовой доли нефтепродуктов в пробе с известной добавкой, мг/г;

$C_д$ - величина добавки нефтепродуктов, мг/г.

Норматив контроля $K_д$ рассчитывают по формуле

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

где $\Delta_{л,X}$ и $\Delta_{л,X'}$ - показатели точности результатов измерений (границы абсолютной погрешности измерений для вероятности P = 0.95), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие содержанию нефтепродуктов в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/г.

Если в лаборатории установлены границы относительной погрешности ($\delta_{л,\,x}$ и $\delta_{л,\,x'}$), то значения $\Delta_{л,\,x}$ и $\Delta_{л,\,x'}$ вычисляют по формулам:

$$\Delta_{л,\bar{X}} = 0{,}01 \cdot \delta_{л,\bar{X}} \cdot \bar{X};\ \Delta_{л,\bar{X}'} = 0{,}01 \cdot \delta_{л,\bar{X}'} \cdot \bar{X}' \qquad (11)$$

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_K \le K_д, \qquad (12)$$

Если неравенство (12) не выполняется, то процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

Примечание. Допустимо показатели точности измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л$ = 0,84 Δ, где значения Δ вычисляют по формуле(6), *с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.*

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(рекомендуемое)
ПОДГОТОВКА ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДЫ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений массовой концентрации нефтепродуктов необходимо особенно тщательно соблюдать чистоту химической посуды, руководствуясь следующими правилами.

А.1 Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированную серную кислоту. КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ использовать для мытья соду, щелочи, все виды синтетических моющих средств, хромовую смесь.

А.2 Посуда предварительно отмывается водопроводной водой, затем в нее наливают приблизительно на 1/2 объема кислоту (п.А.1) и тщательно обмывают ею всю внутреннюю поверхность, а затем выливают в специальный сосуд. Пипетки при помощи груши несколько раз заполняют кислотой выше метки. После промывания посуды водопроводной водой (не менее 5 раз) ее окончательно ополаскивают дистиллированной водой (2-3 раза), а затем высушивают при комнатной температуре и промывают не менее 2 -3 раз гексаном. В гексане последней промывки измеряют остаточную концентрацию нефтепродуктов, предварительно проградуировав анализатор по п.8.4. В том случае, если она близка к нулю (не более 0,05 мг/дм^3), посуда пригодна к использованию. В противном случае требуется дальнейшая очистка посуды. Сушка посуды при 105-110°С может привести к «присыханию» остаточных количеств НП к стенкам посуды и последующему завышению сигнала фонового раствора.

А.3 Для каждого раствора необходимо использовать свою пипетку. Раствор из колбы наливают в стаканчик и из него набирают в пипетку. ЗАПРЕЩАЕТСЯ погружать пипетку во весь объем раствора во избежание загрязнения.

А.4 Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения нефтепродуктов.

А.5. КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ смазывать шлифы всеми видами смазок.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)
ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРОВ МОДИФИКАЦИЙ «ФЛЮОРАТ-02-1» И «ФЛЮОРАТ-02-3»

Б.1 Проверка чистоты гексана

Устанавливают в кюветное отделение кювету с гексаном и нажимают клавишу «Ф». Записывают в журнал полученное значение ($Ф_{гекс}$). Помещают в кюветное отделение кювету с раствором НП с концентрацией $С_{нп}$ = 10 мг/дм^3 в гексане и нажимают клавишу «Ф». Записывают полученное значение ($Ф_{нп}$) в журнал. Минимально определяемую концентрацию НП в гексане ($С_{мин}$, мг/дм^3) рассчитывают по формуле (1).

Если значение градуировочного множителя «А» известно, то минимально определяемую концентрацию НП в гексане можно вычислить при помощи соотношения:

$$C_{мин} = 0{,}1 \cdot Ф_{гекс} \cdot A. \qquad (Б.1)$$

Б.2 Градуировка анализатора и измерение проб

Настройку режима «Фон» производят при помощи растворителя. Для этого помещают в кюветное отделение кювету с гексаном и нажимают клавишу «Ф». Для градуировки анализатора используют раствор НП с концентрацией 10 мг/дм^3. Устанавливают значение параметра С = 10,00. В кюветное отделение помещают кювету с градуировочным раствором (концентрация НП равна 10 мг/дм^3) и нажимают клавишу «Г». При этом на табло высвечивается значение градуировочного множителя «А».

Концентрацию нефтепродуктах в образцах для проверки приемлемости градуировочной характеристики и экстрактах проб измеряют, помещая кювету с соответствующим образцом в кюветное отделение анализатора и нажимая клавишу «И». Измеренное значение высвечивается на табло. Пропускание образца фиксируют, нажимая клавишу «Т».

При использовании анализаторов модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» контроль стабильности градуировочной характеристики не проводят, поскольку градуировка анализатора проводится заново после каждого включения анализатора в сеть.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(рекомендуемое)
ОЧИСТКА ЭКСТРАГЕНТА

В.1 Очистка хлороформа

Некоторые партии хлороформа не могут быть использованы для определения нефтепродуктов без предварительной очистки. Критерий необходимости такой очистки приведен в п.8.6.

Для очистки хлороформ помещают в делительную воронку соответствующей вместимости и 2 - 3 раза промывают дистиллированной водой из расчета 50 - 60 $см^3$ на 1000 $см^3$ растворителя. Водные слои отбрасывают. Хлороформ переносят в бутыль из темного стекла и выдерживают 12 часов над слоем безводного хлорида кальция.

Высушенный хлороформ перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 60 - 62°С, стабилизируют перегнанным этанолом из расчета 5 $см^3$ на 1000 $см^3$ хлороформа. Перегнанный хлороформ устойчив не более 2 недель.

В.2 Очистка хлористого метилена

Хлористый метилен перегоняют с активированным углем (из расчета 10 г на 1 $дм^3$ растворителя), собирая среднюю фракцию с температурой кипения 39 -40 °С.

1535

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.03.04.71 / 2007

Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости «ФЛЮОРАТ-02»

наименование измеряемой величины, объекта и метода измерений

разработанная ООО «ЛЮМЭКС» (г.Санкт-Петербург)

наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

Аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ

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 Ю.Г.Сергеев

Дата выдачи: 21.08.2007г.

Срок действия: 21.08.2012г.

МП

Общество с ограниченной ответственностью «ЛЮМЭКС» Санкт-Петербург Окружной административный район LUMEX

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

Приложение к свидетельству № 223.1.03.04.71/2007
об аттестации методики выполнения измерений
массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов
флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости
«ФЛЮОРАТ-02»

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости и правильности

Диапазон измерений, мг/г	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R,%	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), ± δ_c,%	Показатель точности *) (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ± δ,%
От 0.005 до 0.25 вкл.	9	13	22	34
Св. 0.25 до 20 вкл.	6	9	17	25

*) соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k =2

2. Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/г	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0.005 до 0.25 вкл.	36
Св. 0.25 до 20 вкл.	25

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

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

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

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

gost.e-ecolog.ru