ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды



А.А.Соловьянов
1998 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ НЕФТЕПРОДУКТОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ, ОРГАНОГЕННЫХ, ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ ПОЧВАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ

ПНД Ф 16.1:2.2.22-98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1998 г.
(издание 2005 г.)

gost.e-ecolog.ru

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1-2002 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.03.05.106/2005 в МВИ внесены изменения ***(Протокол № 4 заседания НТС ФГУ «ФЦАО» от 27.07.2005).***

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика предназначена для измерения массовой доли нефтепродуктов в минеральных (пески, супеси, суглинки, глины), органогенных (торф, лесная подстилка), органо-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии на анализаторах нефтепродуктов при их содержании от 50 до 100000 мг/кг.

Методика не обеспечивает получения результатов анализа с характеристиками погрешности, приведенными в таблице 1, при определении легких нефтепродуктов (бензина, лигроина), а также индивидуальных соединений, входящих в состав нефтепродуктов.

2 МЕТОД АНАЛИЗА

Метод заключается в экстракции нефтепродуктов из почв и донных отложений четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении нефтепродуктов от сопутствующих органических соединений других классов, и количественном определении нефтепродуктов (НП) по интенсивности поглощения в ИК-области спектра.

3 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, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
Минеральные, органо-минеральные почвы, иловые донные отложения				
От 50 до 100000 вкл.	8	10	15	25
Органогенные почвы				
От 50 до 150 вкл.	11	15	18	35
Св. 150 до 100000 вкл.	8	10	15	25

4 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

4.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

Анализатор содержания нефтепродуктов в воде и четыреххлористом углероде, АН-2, диапазон измерения (2-100) мг/дм^3, погрешность измерения ±(2–3) мг/дм^3 (или концентратомер нефтепродуктов в CCl_4, типа КН-1, диапазоны измерения (0-100) мг/дм^3, (0-1000) мг/дм^3, погрешность измерения ±(2–3)% соответственно).

Весы аналитические, типа ВЛР-200, ГОСТ 24104.

ГСО раствора нефтепродуктов в четыреххлористом углероде № 7248-96.

Колбы мерные 2-25-2, 2-250-2, ГОСТ 1770;

Пипетки градуированные 4(5)-2-1(2), 6(7)-1-5(10), 2-2-25, ГОСТ 29227.

Цилиндры мерные 2-25, 2-50, ГОСТ 1770.

Пробирки градуированные с притертыми пробками 2-10, ГОСТ 1770.

Сушильный шкаф, ТУ 64-1-909.

Печь муфельная, позволяющая достигать и поддерживать температуру 800-850°С.

Аппарат для встряхивания проб типа WU-4.

Лабораторный гомогенизатор типа MPW-309 или MPW-324.

Сито с диаметром ячеек 0,5 мм, ТУ 46-47.885.

4.2 Лабораторная посуда

Стаканчики для взвешивания (бюксы), ГОСТ 25336.

Колбы конические плоскодонные с притертыми пробками вместимостью 100 $см^3$, ГОСТ 25336.

Воронки лабораторные диаметром 30 мм, ГОСТ 25336.

4.3 Реактивы и материалы

Алюминия оксид, ч.д.а, ТУ 6-09-3916.

Углерод четыреххлористый, ч.д.а., ГОСТ 20288.

Масло турбинное, марки ТП-22, ГОСТ 32.

Мешочки из плотной ткани или полиэтилена.

Примечание. Допускается применение средств измерений и вспомогательного оборудования других типов с аналогичными или лучшими метрологическими или техническими характеристиками.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 При выполнении измерений необходимо соблюдение требований техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

5.3 Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

5.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5.5 Производственные помещения при работе с четыреххлористым углеродом должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЯ

Выполнять методику измерения содержания нефтепродуктов в почве может инженер или лаборант со специальным образованием, имеющий навыки работы в химической лаборатории.

7 УСЛОВИЯ ПОДГОТОВКИ И ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При приготовлении градуировочных растворов и выполнении измерений температура реактивов (CCl_4) и окружающей среды должна быть в пределах (20 ± 5)°С.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Отбор и хранение проб почв

Пробы почвы отбирают в мешочки из плотной ткани или полиэтилена.

Отбор проб производят по ГОСТ 17.4.4.02 и ГОСТ 17.4.3.01 (в случае аварийного разлива нефтепродуктов отбор также производят по указанным ГОСТам).

8.2 Подготовка проб к анализу

Образцы почвы высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Затем рассыпают на бумаге или кальке и пинцетом удаляют механические включения (неразложившиеся корни, растительные остатки, камни и др.), измельчают с помощью лабораторного гомогенизатора и протирают через сито с диаметром ячеи 0,5 мм. Из образца отбирают пробу почвы массой 100 ± 1 г, которую высушивают на воздухе до постоянного веса. Пробу квартуют и отбирают для анализа две параллельные навески. Масса навески в зависимости от содержания нефтепродуктов в пробе приведена в табл.2.

Таблица 2

Диапазоны содержания НП, мг/кг	Масса навески, г
ниже 500	5
500-2000	1
свыше 2000	0,5

8.3 Подготовка реактивов и лабораторной посуды

Проверку спектральной чистоты четыреххлористого углерода проводят на ИК-анализаторе, выставив нулевое показание по пустой кювете. Затем заливают в кювету четыреххлористый углерод. Если показания превышают «10 мг/дм^3», то его очищают перегонкой или пропускают через регенератор.

Посуду для анализа моют раствором хромовой смеси, промывают дистиллированной водой и сушат. Посуда для определения нефтепродуктов проверяется на чистоту, для чего сухую посуду ополаскивают четыреххлористым углеродом (не менее 5 см^3), сливают его в кювету анализатора и определяют содержание НП. Если показания прибора превышают значения, полученные при проверке четыреххлористого углерода более чем на 5%, то процедуру очистки посуды повторяют.

8.4 Подготовка прибора

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

8.5 Приготовление градуировочных растворов

Для приготовления градуировочных растворов используется стандартный образец состава раствора нефтепродуктов на основе трехкомпонентной смеси (ТКС) в четыреххлористом углероде или масло турбинное (МТ) в четыреххлористом углероде.

8.5.1 Раствор МТ с содержанием 1000 мг/дм^3.

Навеску масла турбинного массой 0,25 г, взвешенную в стаканчике, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, обмывают стаканчик 4-5 раз порциями по 5 см^3 четыреххлористого углерода, доливают четыреххлористый углерод до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой. Раствор устойчив в течение 6 месяцев.

8.5.2 Раствор МТ с содержанием 100 мг/дм^3.

Пипеткой вместимостью 25 см^3 отбирают аликвоту раствора с концентрацией 1000 мг/дм^3, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают.

8.5.3 Раствор ТКС с содержанием 100 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают аликвоту стандартного образца состава раствора нефтепродуктов в четыреххлористом углероде с концентрацией 50 мг/см^3, доливают четыреххлористый углерод до метки и перемешивают.

8.5.4 Раствор ТКС или МТ с содержанием 5 мг/дм^3.

Пипеткой с делениями вместимостью 10 см^3 отбирают 5 см^3 раствора с концентрацией 100 мг/см^3, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают в колбу четыреххлористый углерод до метки и перемешивают.

8.5.5 Раствор ТКС или МТ с содержанием 10 мг/дм^3.

Пипеткой вместимостью 10 см^3 отбирают аликвоту раствора с концентрацией 100 мг/дм^3, помещают в мерную колбу вместимостью 100 дм^3, доливают четыреххлористый углерод до метки и перемешивают.

8.5.6 Раствор ТКС или МТ с содержанием 25 мг/дм^3.

Пипеткой вместимостью 25 см^3 отбирают аликвоту раствора с концентрацией 100 мг/дм^3, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают в колбу четыреххлористый углерод до метки и перемешивают.

8.5.7 Раствор ТКС или МТ с содержанием 50 мг/дм^3.

Пипеткой вместимостью 25 см^3 отбирают аликвоту раствора с концентрацией 100 мг/дм^3, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают в колбу четыреххлористый углерод до метки и перемешивают.

8.5.8 Раствор ТКС или МТ с содержанием 75 мг/дм^3.

Пипеткой вместимостью 25 см^3 отбирают три аликвоты раствора с концентрацией 100 мг/дм^3, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки и перемешивают.

Срок хранения градуировочных растворов (по п.п. 8.5.2 - 8.5.8) в стеклянных емкостях с притертой пробкой - 3 месяца, в запаянных ампулах - не более года.

8.6 Установление и контроль градуировочной характеристики

Градуировку прибора проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Контроль стабильности градуировочной зависимости проводят по одному или двум градуировочным растворам, близким по содержанию к измеряемым, не реже 1 раза в месяц и обязательно при смене основных реактивов. Градуировка признается стабильной, если измеренное значение концентрации раствора отличается от рассчитанного не более чем на 2%. В противном случае градуировку прибора необходимо повторить.

8.7 Подготовка хроматографической колонки

В нижнюю часть колонки помещают слой стеклянного волокна толщиной 2-3 мм, засыпают около 1 г оксида алюминия и сверху покрывают другим слоем стекловолокна толщиной 5 мм. Оксид алюминия в колонке используют однократно. Перед засыпкой в колонку Al_2O_3 прокаливают в муфельной печи при 500-600°С в течение 4-х часов, после чего к прокаленному оксиду добавляют дистиллированную воду в количестве 3 масс.% и каждые полчаса тщательно перемешивают в течение 5 часов. Активированный таким способом оксид алюминия пригоден к использованию в течение 1 месяца при хранении в эксикаторе или колбе с притертой пробкой.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Навеску исследуемой пробы помещают в колбу емкостью 100 $см^3$ с притертой стеклянной пробкой. Пробу почвы в колбе заливают 10 $см^3$ четыреххлористого углерода и интенсивно встряхивают в аппарате для встряхивания проб в течение 1 часа. Полученный экстракт фильтруют через бумажный фильтр "белая лента" и сливают в бюкс с притертой крышкой. Экстракцию с последующим фильтрованием повторяют еще 2 раза с новыми порциями четыреххлористого углерода по 10 $см^3$ в каждой. Все экстракты объединяют в мерный цилиндр емкостью 50 $см^3$ и фиксируют суммарный объем V. После этого на приборе ориентировочно оценивают содержание нефтепродуктов. Показания прибора не должны быть более 90 $мг/дм^3$. В случае превышения показания пипеткой отбирают аликвоту экстракта объемом 5 $см^3$, помещают ее в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ и доливают до метки четыреххлористым углеродом. Если показания прибора снова превышают 90 $мг/дм^3$, процедуру разбавления повторяют.

В подготовленную по п.8.7 хроматографическую колонку наливают 10 $см^3$ четыреххлористого углерода для смачивания сорбента. После того, как четырёххлористый углерод впитается в сорбент, пипеткой емкостью 5 $см^3$ отбирают аликвоту разбавленного экстракта и медленно выливают в колонку. Необходимо следить, чтобы уровень жидкости не опускался ниже верхнего края слоя оксида алюминия. После прохождения пробы в колонку вливают дополнительно 5 $см^3$ четыреххлористого углерода. Элюат собирают в цилиндр вместимостью 25 $см^3$, причем первые 10 $см^3$ элюата отбрасывают. Измеряют объем полученного элюата. Элюат заливают в кювету и устанавливают в прибор. Фиксируют показания прибора ($С_{изм}$), соответствующие содержанию нефтепродуктов в элюате (в $мг/дм^3$).

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Результат определения содержания нефтепродуктов в почве $X_{изм}$ (мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X_{изм} = \frac{C_{изм} \cdot V \cdot V_2 \cdot V_{элюат}}{M \cdot V_1 \cdot V_{ал}}$$

где: $C_{изм}$ - показания прибора, мг/дм^3;

M - масса навески образца для анализа, кг;

V - суммарный объем экстракта, дм^3;

V_1 - объем экстракта, взятый для разбавления, дм^3;

V_2 - объем экстракта, полученный после разбавления, дм^3;

$V_{ал}$ - объем аликвоты экстракта, введенной в хроматографическую колонку, дм^3;

$V_{элюат}$ - объем элюата, полученного после пропускания экстракта через колонку, дм^3.

10.2. Определяют среднее арифметическое двух определений:

$$\overline{X} = (X_{изм1} + X_{изм2})/2$$

Среднее значение вычисляется при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot \overline{X} \qquad (1)$$

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

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Находят по таблице или по уравнению значение поправки θ[1] (см. Приложение А).

---

[1] Математическое ожидание систематической составляющей θ (поправка) зависит от содержания нефтепродуктов и типа почвы и учитывает, в основном, степень извлечения нефтепродуктов из образца.

За результат измерения принимают:

$$C_x = \overline{X} - \theta, \text{ мг/кг}$$

При расчете значения C_x округляют до того же разряда, что и значение погрешности измерения.

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

Таблица 3 - Значения пределов сходимости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел сходимости (для двух результатов измерений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %
Минеральные, органо-минеральные почвы, иловые донные отложения		
От 50 до 100000 вкл.	22	28
Органогенные почвы		
От 50 до 150 вкл.	31	42
Св. 150 до 100000 вкл.	22	28

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

$C_x \pm \Delta$ (P = 0,95), где Δ - показатель точности методики.

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

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $C_x \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

C_x – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

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

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

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

Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Образцами для контроля являются реальные пробы почв, в которые вносят добавки нефтепродуктов путем смешения проб с растворами нефтепродуктов в четыреххлористом углероде. Приготовление растворов описано в Приложении Б.

В соответствии с прописью методики отбирают две навески почвы, в одну из которых вносят добавку. Добавка должна увеличить начальное содержание нефтепродуктов в почве на 50-150%. Обе пробы анализируют в соответствии с прописью методики в одинаковых условиях.

Контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля К.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = |C_х - C_{х1} - C_д|,$$

где: $C_х$, $C_{х1}$, $C_д$ - соответственно, результат измерения с добавкой, результат измерения без добавки, содержание добавки в почве, рассчитанное по формуле (см. Приложение Б).

Норматив контроля *К* рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta_{л,х}^{2} + \Delta_{л,х}^{2}},$$

где $\Delta_{л,х}$, $\Delta_{л,х_{ср}}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой доли нефтепродуктов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$К_к \le К \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 - Значения математического ожидания систематической погрешности

θ, (мг/кг) для найденного содержания $\overline{X}$ (мг/кг).

I - Минеральные почвы и минеральные донные отложения;

II - Органо-минеральные почвы; III- Органогенные почвы;

IV - Иловые донные отложения

$\overline{X}$	θ				$\overline{X}$	θ			
20	-33	-28	-22	-25	405	-250	-220	-180	-210
25	-39	-33	-26	-30	440	-270	-230	-190	-230
30	-44	-37	-29	-34	475	-280	-240	-200	-240
35	-49	-41	-33	-37	510	-290	-260	-210	-250
40	-53	-45	-36	-41	545	-310	-270	-220	-260
45	-57	-49	-39	-45	580	-320	-280	-230	-280
50	-62	-52	-42	-48	615	-330	-290	-240	-290
55	-66	-56	-45	-52	650	-340	-300	-250	-300
60	-70	-59	-48	-55	685	-360	-310	-260	-310
65	-73	-63	-51	-58	720	-370	-320	-270	-320
70	-77	-66	-53	-61	755	-380	-330	-280	-330
75	-81	-69	-56	-64	790	-390	-340	-290	-340
80	-84	-72	-58	-67	825	-400	-350	-300	-350
85	-88	-75	-61	-70	860	-420	-360	-310	-360
90	-91	-78	-63	-73	895	-430	-370	-320	-380
95	-95	-81	-66	-76	930	-440	-380	-320	-380
100	-98	-84	-68	-79	965	-450	-390	-330	-400
110	-100	-90	-73	-85	1000	-460	-400	-340	-400
120	-110	-95	-78	-90	1100	-490	-430	-370	-430
130	-120	-100	-82	-95	1200	-520	-460	-390	-460
140	-120	-110	-86	-100	1300	-550	-480	-410	-490
150	-130	-110	-91	-100	1400	-580	-510	-430	-520
160	-130	-120	-95	-110	1500	-600	-530	-460	-540
170	-140	-120	-99	-120	1600	-630	-550	-480	-570
180	-140	-130	-100	-120	1700	-650	-580	-500	-590
190	-150	-130	-110	-120	1800	-680	-600	-520	-620
200	-160	-140	-110	-130	1900	-710	-620	-540	-640
210	-160	-140	-120	-130	2000	-730	-640	-560	-660
220	-170	-140	-120	-140	2100	-750	-670	-580	-690
230	-170	-150	-120	-140	2200	-780	-690	-590	-710
240	-180	-150	-130	-150	2300	-800	-710	-610	-730
250	-180	-160	-130	-150	2400	-820	-730	-630	-760
260	-19	-160	-130	-160	2500	-850	-750	-650	-780
270	-190	-160	-140	-160	2600	-870	-770	-670	-800
280	-200	-170	-140	-160	2700	-890	-790	-690	-820

Окончание таблицы А.1

$\bar{X}$	θ				$\bar{X}$	θ			
290	-200	-170	-140	-170	2800	-910	-810	-700	-840
300	-210	-180	-150	-170	2900	-940	-830	-720	-860
335	-220	-190	-160	-190	3000	-960	-850	-740	-880
370	-240	-200	-170	-200	3350	-1000	-920	-800	-960
3700	-1100	-980	-860	-1000	22000	-3600	-3300	-3000	-3600
4050	-1200	-1000	-910	-1100	23000	-3800	-3400	-3100	-3800
4400	-1200	-1100	-960	-1200	24000	-3900	-3500	-3200	-3900
4750	-1300	-1200	-1000	-1200	25000	-4000	-3600	-3300	-4000
5100	-1400	-1200	-1100	-1300	26000	-4100	-3700	-3300	-4100
5450	-1400	-1300	-1100	-1400	27000	-4200	-3800	-3400	-4200
5800	-1500	-1300	-1200	-1400	28000	-4300	-3900	-3500	-4300
6150	-1600	-1400	-1200	-1500	29000	-4400	-4000	-3600	-4400
6500	-1600	-1400	-1300	-1500	30000	-4500	-4100	-3700	-4500
6850	-1700	-1500	-1300	-1600	33500	-4800	-4400	-4000	-4900
7200	-1700	-1500	-1400	-1600	37000	-5200	-4700	-4300	-5300
7550	-1800	-1600	-1400	-1700	40500	-5500	-5000	-4600	-5600
7900	-1800	-1600	-1500	-1800	44000	-5800	-5300	-4800	-6000
8250	-1900	-1700	-1500	-1800	47500	-6100	-5600	-5100	-6300
8600	-1900	-1700	-1500	-1900	51000	-6400	-5800	-5400	-6600
8950	-2000	-1800	-1600	-1900	54500	-6700	-6100	-5600	-6900
9300	-2000	-1800	-1600	-2000	58000	-7000	-6400	-5900	-7200
9650	-2100	-1900	-1700	-2000	61500	-7200	-6600	-6100	-7500
1000	-2200	-1900	-1700	-2100	65000	-7500	-6900	-6400	-7800
1100	-2300	-2100	-1800	-2200	68500	-7800	-7100	-6600	-8100
12000	-2400	-2200	-1900	-2400	72000	-8100	-7400	-6800	-8400
13000	-2600	-2300	-2100	-2500	75500	-8300	-7600	-7100	-8700
14000	-2700	-2400	-2200	-2600	79000	-8600	-7900	-7300	-9000
15000	-2800	-2500	-2300	-2800	82500	-8800	-8100	-7500	-9300
16000	-2900	-2700	-2400	-2900	86000	-9100	-8300	-7700	-9600
17000	-3100	-2800	-2500	-3000	89500	-9300	-8500	-8000	-9900
18000	-3200	-2900	-2600	-3200	93000	-9600	-8800	-8200	-10000
19000	-3300	-3000	-2700	-3300	96500	-9800	-9000	-8400	-10000
20000	-3400	-3100	-2800	-3400	100000	-10000	-9200	-8600	-11000
21000	-3500	-3200	-2900	-3500					

Примечание: при попадании концентрации в промежуток между табличными значениями следует использовать линейную интерполяцию.

Таблица А.2 - Значения коэффициентов для расчета θ_0 по уравнению: $\theta_0 = -\exp(a+b \ln \bar{x})$

Тип рабочей пробы	a	b
Минеральные почвы	1,5	0,67
Органо-минеральные почвы	1,3	0,68
Органогенные почвы	1,0	0,70
Иловые донные отложения	1,1	0,71

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Приготовление пробы с добавкой нефтепродуктов для проведения внутреннего оперативного контроля погрешности

Б.1 Средства измерения, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

Весы аналитические, типа ВЛР-200 по ГОСТ 24104.

Аппарат для встряхивания проб WU-4 или ему подобный.

Лабораторный гомогенизатор MPW-309, MPW-324 или им подобные.

Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-250-2, 2-500-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки 6-2-10, 2-2-25 по ГОСТ 29169.

Цилиндры 3-100-2 по ГОСТ 1770.

Стаканчик для взвешивания по ГОСТ 25336.

Углерод четыреххлористый, ч.д.а. по ГОСТ 20288.

Масло турбинное ТП-22 по ГОСТ 32.

Б.2 Приготовление растворов нефтепродуктов в четыреххлористом углероде

Б.2.1 Раствор с концентрацией 30000 мг/дм^3.

Навеску турбинного масла массой 7,5 г взвешивают в стаканчике и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, обмывая стаканчик 4-5 раз четыреххлористым углеродом, доливают CCl_4 до метки и перемешивают.

Б.2.2 Раствор с концентрацией 10000 мг/дм^3.

Навеску турбинного масла массой 2,5 г взвешивают в стаканчике и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, обмывая стаканчик 4-5 раз четыреххлористым углеродом, доливают CCl_4 до метки и перемешивают.

Б.2.3 Раствор с концентрацией 3000 мг/дм^3.

Пипеткой вместимостью 25 см^3 отбирают аликвоту с концентрацией 30000 мг/дм^3, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают CCl_4 до метки и перемешивают.

Б.2.4 Раствор с концентрацией 1000 мг/дм^3.

Пипеткой вместимостью 25 см^3 отбирают аликвоту с концентрацией 10000 мг/дм^3, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают CCl_4 до метки и перемешивают.

Б.2.5 Раствор с концентрацией 300 мг/дм^3.

Пипеткой вместимостью 25 см^3 отбирают аликвоту с концентрацией 3000 мг/дм^3, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают CCl_4 до метки и перемешивают.

Б.2.6 Раствор с концентрацией 100 мг/дм^3.

Пипеткой вместимостью 25 см^3 отбирают аликвоту с концентрацией 1000 мг/дм^3, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают CCl_4 до метки и перемешивают.

Б.2.7 Раствор с концентрацией 50 мг/дм^3.

Пипеткой вместимостью 25 см^3 отбирают аликвоту с концентрацией 1000 мг/дм^3, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают CCl_4 до метки и перемешивают.

Б.3 Внесение добавки в навеску почвы

Навеску почвы, взвешенную в склянке с притертой пробкой, заливают измеренным объемом ($V_р$) раствора МТ нужной концентрации. Склянку закрывают пробкой и механически встряхивают в течение 4 часов. Смесь количественно переносят в фарфоровую чашку и нагревают на водяной бане до сухого состояния. Сухой остаток количественно переносят в склянку, вакуумируют на водоструйном насосе без нагревания в течение 1 часа и взвешивают. Если масса остатка превышает сумму масс почвы и НП, процедуры высушивания и вакуумирования повторяют.

Б.4 Определение массовой концентрации добавки в навеске почвы

Массовую концентрацию добавки НП в навеске почвы рассчитывают по формуле:

$$C_{п} = \frac{C_{р} \cdot V_{р}}{m_{н}}$$

где: $C_{р}$ - концентрация раствора МТ в CCl_4, мг/дм^3 ;

$V_{р}$ - объем раствора смешанного с навеской, дм^3;

$m_{н}$ - масса навески почвы, кг.

Результат расчета $C_{п}$ округляют до того же знака, что и результат измеренной концентрации без добавки ($C_{х}$).

0174

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 224.03.05.106 / 2005

Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органо-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии

наименование измеряемой величины, объекта и метода измерений

разработанная Тюменским государственным университетом (г. Тюмень)

наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

и регламентированная в ПНД Ф 16.1:2.2.22-98

обозначение и наименование документа

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.

диапазон измерений, характеристики погрешности измерений (неопределенность измерений) и (или) характеристики составляющих погрешности (при необходимости – нормативы контроля)

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам.директора по научной работе О.В. Медведевских

Зав.лабораторией В.Н. Панева

Дата выдачи: 27.06.200[redacted]

Срок действия: [redacted]

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

Приложение к свидетельству № 224.03.05.106 /2005

об аттестации методики выполнения измерений
массовой доли нефтепродуктов в минеральных (пески, супеси, суглинки, глины), органогенных (торф, лесная подстилка), органо-минеральных почвах и иловых донных отложениях методом ИК-спектрометрии

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

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %
Минеральные, органо-минеральные почвы, иловые донные отложения				
От 50 до 100000 вкл.	8	10	15	25
Органогенные почвы				
От 50 до 150 вкл.	11	15	18	35
Св. 150 до 100000 вкл.	8	10	15	25

2. Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %
Минеральные, органо-минеральные почвы, иловые донные отложения	
От 50 до 100000 вкл.	28
Органогенные почвы	
От 50 до 150 вкл.	42
Св 150 до 100000 вкл.	28

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают

- оперативный контроль процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

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

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

gost.e-ecolog.ru