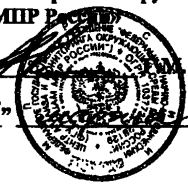
МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России»



_____ Ю.М. Цветков

"25" _____ 2004 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПРОБАХ ПОЧВ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 16.1.41-04

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2004 г.

gost.e-ecolog.ru

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в почвах и грунтах гравиметрическим методом

Диапазон измеряемых концентраций нефтепродуктов от 20,0 до 50000 мг/кг

Для обеспечения точностных характеристик МВИ, приведенных в таблице 1, масса высушенных образцов проб должна находиться в пределах 30,0–100,0 г

На точность проводимых измерений может оказывать влияние неоднородность отобранной пробы. Для устранения этого фактора необходимо строго соблюдать требования п.8.1

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности методики). $\pm\delta$, %
от 20 до 100 вкл	19	26	52
св 100 до 50000 вкл	14	20	40

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

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1 Средства измерений

Весы лабораторные аналитические типа ВЛР-200	ГОСТ 24104-2001
Гири	ГОСТ 7328-2001
Термометр лабораторный шкальный	ГОСТ 28498-90
Пипетки градуированные вместимостью 5 $см^3$	ГОСТ 29227-91

3.2 Вспомогательные устройства и оборудование

Муфельная печь любого типа, обеспечивающая температурный режим от 150 до 600°С	
Сушильный шкаф	
Стаканы химические ТС вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336-82
Колонка хроматографическая стеклянная (внутренний диаметр 10 мм)	
Фарфоровая ступка с пестиком	ГОСТ 9147-80
Сито с размером отверстий 1 мм	
Емкость для отбора и хранения проб вместимостью 500-2000 $см^3$	
Баня водяная	ТУ 46-22-606-75
Эксикатор	ГОСТ 25336-82
Холодильник Либиха	ГОСТ 25336-82
Бюксы	ГОСТ 25336-82
Колбы конические 1-150-2, 1-250-2	ГОСТ 25336-82

3.3 Реактивы и материалы

Гексан, х ч	ТУ 6-09-3375-78
Хлороформ, х ч или чда	ГОСТ 20015-88
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Алюминий оксид II степени активности по Брокману	ТУ 6-09-3916-75
Стеклянная вата или стекловолокно	ГОСТ 10727-74
Фильтры обеззоленные «красная лента»	ТУ 6-09-1678-86

Примечание. Допускается применение иных средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше и обеспечивают требуемую точность измерений

Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Определение массовой концентрации нефтепродуктов основано на их экстракции из образца воздушно-сухой пробы почвы хлороформом, отделении от полярных соединений методом колоночной хроматографии после замены растворителя на гексан и количественном определении гравиметрическим методом

5 ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12 1 007-76

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками соблюдается по ГОСТ 12 1 019-79

5.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12 1 004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12 4 009-83

5.4 Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12 0 004-90

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и уложившегося в нормативы при выполнении процедур контроля погрешности

7 УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Условия окружающей среды, при которых обеспечивается требуемая точность измерений, следующие

– атмосферное давление, кПа (мм рт ст)	97,3 – 104,6 (730 – 780),
– температура воздуха, °С	(20±5);
– относительная влажность воздуха, %	не более 80 при t=25°С,
– напряжение питания электросети, В	220 ± 22,
– частота переменного тока, Гц	50 ± 1

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17 4 3.01-83 «Охрана природы. Почвы Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4 02-84 «Охрана природы Почвы Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа» и другими нормативными документами, утвержденными и применяемыми в установленном порядке

8.2 Подготовка проб к анализу

Для анализа объединенную пробу составляют путем смешивания не менее чем пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки

Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг.

Пробу высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Затем рассыпают на бумаге и пинцетом удаляют механические включения, измельчают с помощью лабораторного гомогенизатора или в фарфоровой ступке. Просеивают через сито с диаметром ячейки 1 мм. Пробу квартуют и отбирают для анализа две параллельные навески.

8.3 Приготовление оксида алюминия II степени активности по Брокману

Перед использованием оксид алюминия прокаливают при температуре 600°С в течение 4 часов в муфельной печи, охлаждают в эксикаторе, после чего добавляют дистиллированную воду в количестве 3 % от массы сорбента, интенсивно перемешивают в течение 30 минут в сосуде с пришлифованной пробкой и выдерживают перед применением в течение суток Срок хранения в банке с пришлифованной пробкой 6 месяцев

8.4 Подготовка хроматографической колонки

Непосредственно перед выполнением анализа необходимо подготовить хроматографическую колонку, представляющую собой стеклянную трубку высотой 12-15 см, диаметром 1 см с оттянутым нижним концом до диаметра, равного 1-2 мм В качестве готовой колонки можно использовать пипетку указанных размеров.

В нижнюю часть колонки помещают слой стеклянной ваты или стекловолокна толщиной 1 см, затем колонку заполняют оксидом алюминия, приготовленным по п. 8 3, слоем 2-8 см и покрывают слоем стеклянной ваты или стекловолокна Оксид алюминия в колонке используют однократно Приготовленную колонку устанавливают в штативе, а ее содержимое с помощью пипетки смачивают 3-5 $см^3$ гексана

Под носик колонки ставят взвешенный на аналитических весах пустой стаканчик ёмкостью 50 $см^3$. В таком виде колонка считается готовой к работе

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Из образца, подготовленного по п 8 2, отбирают две навески почвы Масса навески 30-100 г в зависимости от предполагаемого содержания нефтепродуктов Навеску почвы помещают в колбу вместимостью 150 $см^3$, смачивают хлороформом до влажного состояния Затем несколько раз проводят экстракцию путём добавления 10-15 $см^3$ хлороформа до получения в последней порции бесцветного экстракта Время проведения каждой экстракции – 5-10 минут

Экстракты фильтруют в коническую колбу через фильтр «красная лента» Остаток почвы в колбе, где проводилась экстракция, промывают 5 $см^3$ хлороформа

Объединенный хлороформный экстракт выпаривают в вытяжном шкафу на водяной бане или удаляют хлороформ методом отгонки. С этой целью экстракт помещают в колбу ёмкостью 250 $см^3$, которая соединяется с холодильником и ставят ее на водяную баню для выпаривания. Когда в колбе останется 10-15 $см^3$ жидкости, отгонку прекращают Содержимое колбы сливают в стаканчик вместимостью 50 $см^3$, колбу дважды ополаскивают хлороформом по 10 $см^3$ Эти две порции хлороформа сливают в тот же стаканчик, который помещают в вытяжной шкаф для испарения

Оставшийся в стаканчике после испарения хлороформа осадок растворяют 5-10 $см^3$ гексана Полученный раствор пропускают через хроматографическую колонку, приготовленную по п 8 4, для избавления от полярных соединений После того, как над оксидом алюминия останется слой раствора 1 – 2 см, колонку промывают 2-3 порциями гексана (по 2-3 $см^3$), предварительно ополоснув им стаканчик

Гексан испаряют в токе воздуха при комнатной температуре. После полного удаления гексана стаканчик взвешивают на аналитических весах, выдерживают в течение получаса в лаборатории и повторно взвешивают Взвешивание повторяют до достижения постоянной массы

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

По разности массы стаканчика с остатком и пустого стаканчика определяют массу нефтепродуктов.

Содержание нефтепродуктов (X, мг/кг почвы) вычисляют по формуле

$$X = \frac{A}{B} * 1000,$$

где A - найденное количество нефтепродуктов, мг,

B - навеска почвы, взятой для анализа, г

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

$$X_{ф} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие

$$|X_1 - X_2| \le r \quad (X_1 + X_2)/200 \qquad (1)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 2

Таблица 2

Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
от 20 до 100 вкл	53
св 100 до 50000 вкл	39

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

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

Таблица 3

Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R, %
от 20 до 100 вкл	73
св 100 до 50000 вкл	56

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде $X_{ср} \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики

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

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде $X_{ср} \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

$X_{ср}$ – 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

Примечание. При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа,

– способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений)

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА 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

Хлороформную вытяжку, приготовленную по п 9, делят на две равные части. К одной из них делают добавку нефтепродуктов Величина добавки должна составлять 50 - 150 % от содержания нефтепродуктов в исходной пробе Пробы анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы X, и рабочей пробы с добавкой - X'

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

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|$$

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации нефтепродуктов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 10

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации нефтепродуктов в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 10

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,X'_{ср}} + \Delta^2_{л,X_{ср}}},$$

где $\Delta_{л,X'_{ср}}$, $\Delta_{л,X_{ср}}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации никеля 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 $\Delta_л = 0{,}84\ \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия

$$K_к \leq K \qquad (2)$$

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

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР		«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE	
620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, каб. 224	Факс: (3432) 502-117 Телефон: (3432) 502-295 E-mail: pasova@uniim.ru	Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia	Fax: (3432) 502-117 Phone: (3432) 502-295 E-mail: pasova@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.03.01.045 / 2004
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом,*
разработанная *ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*
В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0 95), $\pm\delta$, %
от 20 до 100 вкл.	19	26	52
св. 100 до 50000 вкл	14	20	40

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 20 до 100 вкл	53	73
св. 100 до 50000 вкл	39	56

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- контроль исполнителем процедуры выполнения 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 контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.
Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории

4. Дата выдачи свидетельства 02 02 2004

gost.e-ecolog.ru

Зам. директора по научной работе г. Москва И Е Добровинский