

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

УТВЕРЖДАЮ

**Директор ФБУ «Федеральный центр
анализа и оценки техногенного
воздействия»**



С.А. Хахалин
С.А. Хахалин

чаебре
2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ
ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ
В ПОЧВАХ, ГРУНТАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И
ОТХОДАХ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.37-2002

(ФР.1.31.2007.03820)

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**

**МОСКВА 2002 г.
(издание 2011 г.)**

Право тиражирования и реализации принадлежит ФБУ «ФЦАО».

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»).

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений валового содержания серы в почвах, грунтах, донных отложениях и отходах турбидиметрическим методом.

Диапазон измерений от 80 до 5000 мг^л¹.

Если содержание серы в пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление минерализата. Процедура разбавления не должна оказывать влияние на метрологические характеристики методики.

Мешающее влияние карбонатов и гидрокарбонатов устраняют с помощью соляной кислоты в ходе анализа (соляная кислота входит в состав осадительной смеси).

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Таблица 1 – Диапазоны измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности

| Массовая доля ¹ , мг ^л ⁻¹ | Показатель повторяемости (относительное значение средне- квадратического отклонения по- вторяемости), σ_r , % | Показатель воспроизводи- мости (относительное значение средне- квадратического отклонения вос- производимости), σ_R , % | Показатель точности ² (границы отно- сительной по- грешности при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta$, % |
|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| От 80 до 200 включ. | 15 | 21 | 45 |
| Св. 200 до 500 включ. | 12 | 14 | 30 |
| Св. 500 до 1000 включ. | 9 | 10 | 20 |
| Св.1000 до 5000 включ. | 6 | 8 | 16 |

Значения показателя точности измерений используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
- оценке качества проведения испытаний в лаборатории;
- оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

¹ 1 мг/кг = 1 мг^л

² Соответствует расширенной стандартной неопределенности при коэффициенте охвата $k = 2$

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

3.1 Средства измерений

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны 490 нм | |
| Кюветы с толщиной поглощающего слоя 30 мм | |
| Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г | ГОСТ Р 53228-2008 ГОСТ 7328-2001 |
| Гири. Общие технические условия | |
| Шприц-дозатор для отбора 15 см ³ минерализата с погрешностью дозирования не более 1% | |
| Дозатор для приливания 15 см ³ осаждающего раствора с погрешностью дозирования не более 1% | |
| или пипетки с одной отметкой вместимостью 15 см ³ | ГОСТ 29169-91 |
| Колбы мерные 1-100-2, 1-500-2, 1-1000-2 | ГОСТ 1770-74 |
| Цилиндры мерные вместимостью 100, 500 см ³ | ГОСТ 1770-74 |
| Государственный стандартный образец состава раствора сульфат-иона с массовой концентрацией 10 мг/см ³ и погрешностью аттестованного значения не более 1% при P = 0,95 | ГСО 7253-96 |

3.2 Вспомогательные устройства и оборудование

| | |
|--------------------------------------------------------------------|---------------|
| Плитка электрическая с регулятором температуры и закрытой спиралью | ГОСТ 14919-83 |
| Песчаная баня | |
| Сушильный шкаф (до 200°С) | ТУ 50-239-84 |
| Колбы конические Кн –1–200 | ГОСТ 25336-82 |
| Металлические стаканы высотой 8 см и внутренним диаметром 2,3 см | |
| Пробирки термостойкие вместимостью 50 см ³ | ГОСТ 25336-82 |
| Пробирки толстостенные с взаимозаменяемым ко- | |

| | |
|---------------------------------------|---------------|
| нусом вместимостью 50 см ³ | ГОСТ 25336-82 |
| Чашки фарфоровые | ГОСТ 9147-80 |
| Эксикатор | ГОСТ 25336-82 |
| Штатив для пробирок | |
| Сито с отверстиями диаметром 1 мм | ГОСТ 6614-86 |

Примечания.

1 Допускается применение других средств измерений утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3 Реактивы и материалы

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Кислота азотная х.ч. | ГОСТ 4461-77 |
| Кислота хлорная, 57 % раствор, х.ч. | ТУ 6-09-2878-73 |
| Кислота соляная, х.ч. | ГОСТ 3118-77 |
| Кислота борная, х.ч. | ГОСТ 9656-75 |
| Натрий серноокислый безводный, х.ч. | ГОСТ 4166-76 |
| Натрия гидроксид, ч.д.а. | ГОСТ 4328-77 |
| Барий хлористый 2-водный, х.ч. или ч.д.а. | ГОСТ 4108-72 |
| Глицерин, ч.д.а. | ГОСТ 6259-75 |
| Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б), ч.д.а. | ГОСТ 10652-73 |
| Фенолфталеин | ГОСТ 5850-72 |
| Вода дистиллированная | ГОСТ 6709-72 |

Примечание.

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

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на извлечении и переводе в сульфаты содержащейся в грунте серы путем озоления её смесью азотной и хлорной кислот, осаждении сульфатов хлористым барием и турбидиметрическим определением их в виде взвеси сульфата бария при длине волны 490 нм. В качестве стабилизатора взвеси используют глицерин.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При работе в лаборатории необходимо соблюдать следующие 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 Р 12.1.019-2009.

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 Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам. Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004-90.

5.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

- атмосферное давление (97,3-104,6) кПа;
- температура воздуха от 20 до 30°C;
- относительная влажность воздуха не более 80 % при $t = 25^\circ\text{C}$;
- напряжение питания электросети (220 ± 22) В;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка прибора, приготовление растворов, построение градуировочного графика, контроль стабильности градуировочной характеристики, отбор проб, определение влажности пробы.

8.1 Подготовка прибора

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

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Приготовление осаждающего раствора

Взвешивают 20 г хлористого бария, 10 г борной кислоты с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, приливают примерно 300 см³ дистиллированной воды и 40 см³ соляной кислоты ($\rho=1,19$). После полного растворения хлористого бария доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Приготовленный раствор смешивают с глицерином в соотношении (1:1).

Срок хранения в холодильнике не более 3-х месяцев.

8.2.2 Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 10%

Навеску 10 г гидроксида натрия помещают в коническую колбу и растворяют в 90 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Срок хранения 2 месяца.

8.2.3 Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 0,5%

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ помещают 50 см³ раствора гидроксида натрия с массовой долей 10 % и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Используют свежеприготовленный раствор.

8.2.4 Приготовление моющего щелочного раствора трилона Б

Взвешивают 30 г трилона Б с погрешностью не более 0,1 г и растворяют в 1000 см³ 0,5 %-го раствора гидроксида натрия.

8.2.5 Подготовка рабочего градуировочного раствора с содержанием серы 0,1 мг/см³

Раствор готовят из ГСО с аттестованным содержанием сульфат-ионов в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. При этом учитывают, что 1 мг/дм³ сульфат-ионов соответствует 0,3337 мг/дм³ серы.

Срок хранения в холодильнике не более 3-х месяцев.

При отсутствии ГСО допускается приготовление рабочего градуировочного раствора из соли сульфата натрия.

0,443 г сульфата натрия, высушенного до постоянной массы при температуре 350-400°С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем в мерной колбе до 1000 см³.

Приготовленный раствор тщательно перемешивают и хранят в холодильнике не более 3-х месяцев.

8.3 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией серы от 1,0 до 12 мг/дм³.

В мерные колбы вместимостью 500 см³ помещают указанные в таблице 2 объемы раствора, приготовленного по п. 8.2.5. Объемы растворов доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 7 и 9.2.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

| Характеристика раствора | Номер градуировочного раствора | | | | | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Объем раствора, приготовленного по п. 8.2.5, см ³ | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| Концентрация серы в градуировочных растворах, мг/дм ³ | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
| Концентрация серы в градуировочных растворах в пересчете на 100 см ³ минерализата, мг | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,2 |

Анализ градуировочных образцов проводят в порядке возрастания их концентрации. Каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

По результатам фотометрирования растворов строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию серы в пересчете на 100 см^3 минерализата (мг S), а по оси ординат – значения оптической плотности.

8.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

$$| X - C | \leq 0,01 \cdot K_{\text{гр}} \cdot C ,$$

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

C – аттестованное значение массовой концентрации серы в образце для градуировки, мг/дм^3 ;

$K_{\text{гр}}$ – градуировочный коэффициент ($K_{\text{гр}} = 15\%$)

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

8.5 Отбор проб

8.5.1 Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Метод отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа», ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа их загрязнения», ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3.2-03 «Методические рекомендации. 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 от-

бору и подготовке проб. Общие положения», другими нормативными документами, утвержденными и применяемыми в установленном порядке.

8.5.2 При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

номер пробы;

масса пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата, иная информация.

(полный перечень информации, приводимой в сопроводительном документе устанавливается пользователем методики).

8.6 Определение влажности пробы

8.6.1 Подготовка фарфоровых чашек.

Пустые пронумерованные чашки доводят до постоянной массы в сушильном шкафу при $t = (105 \pm 2)^\circ\text{C}$, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

8.6.2 Для пересчета массы навески на абсолютно сухую пробу определяют содержание гигроскопической влаги. Для этого берут 3 навески той же массы, помещают в предварительно подготовленные фарфоровые чашки (п.8.6.1) и высушивают при $t = (105 \pm 5)^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу до постоянной массы.

$$g = \frac{P_{\text{возд.сух.}} - P_{\text{сух.}}}{P_{\text{возд.сух.}}} * 100, \quad (1)$$

где g – содержание гигроскопической влаги, %;

$P_{\text{возд.сух.}}$ – масса воздушно-сухой навески, г;

$P_{\text{сух.}}$ – масса абсолютно сухой навески, г.

При выполнении условия: $|g_{\text{max}} - g_{\text{min}}| \leq 12\%$ вычисляют $g_{\text{ср.}}$:

$$g_{\text{ср.}} = \frac{g_1 + g_2 + g_3}{3} \quad (2)$$

Определяют коэффициент пересчета на абсолютно-сухую пробу:

$$K = \frac{100}{100 + g_{\text{ср.}}}, \quad \text{где} \quad (3)$$

$g_{\text{ср.}}$ – содержание гигроскопической влаги, %.

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

$$m_{\text{абс.сух.}} = m_{\text{возд.сух.}} * K, \quad (4)$$

где K – коэффициент пересчета (формула 3).

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Озоление пробы

Пробы измельчают и просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм. Навеску пробы массой 0,2 г (допускается увеличение навески при низком содержании серы), взвешенную с погрешностью не более 0,001 г, помещают в пробирки для мокрого озоления, добавляют к пробам по 1 см³ хлорной и азотной кислоты и ставят пробирки в металлические стаканы для озоления. Стаканы помещают в песчаную баню в вертикальном положении в слой песка толщиной 7 см.

Одновременно ставят холостой опыт, проводя его через все стадии анализа, исключая взятие проб.

Возможно также использование установок для озоления. Озоление необходимо проводить в вытяжном шкафу.

При озолении сначала идёт выделение бурых паров оксидов азота, затем белых паров хлорной кислоты. Для полного удаления следов азотной кислоты пробирки охлаждают и добавляют по 0,5-1,0 см³ соляной кислоты ($\rho=1,19$), после чего возобновляют процесс озоления. Озоление прекращают, когда раствор в пробирке станет бесцветным. После охлаждения минерализата стенки пробирок обмывают небольшим количеством дистиллированной воды и переносят содержимое пробирок в мерные колбы вместимостью 100 см³.

Содержимое нейтрализуют 10%-ым раствором гидроксида натрия по фенолфталеину и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный минерализат используют для определения серы.

9.2 Турбидиметрическое определение серы

Из минерализатов, приготовленных по п.9.1 (включая «холостую пробу»), отбирают шприцем-дозатором по 15 см³ и помещают в пробирки вместимостью 50 см³. Приливают к ним с помощью дозатора или пипетки 15 см³ осаждающего раствора. Содержимое пробирок хорошо перемешивают после каждой дозации, выдерживают 10 минут и фотометрируют в кювете с толщиной оптического слоя 30 мм относительно дистиллированной воды при длине волны 490 нм. В качестве холостой пробы используют 15 см³ дистиллированной воды, в которую добавлено 15 см³ осаждающего раствора. Перед переносом содержимого пробирок в кювету взвесь необходимо взболтать.

Посуду для анализа (кюветы фотоколориметра и пробирки, в которых проводят осаждение серы), необходимо мыть щелочным раствором трилона Б (п.8.2.4), предварительно замочив их в моющем растворе на 1 час.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую долю серы (млн^{-1}) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(C - C_0) \cdot 1000}{m}, \quad \text{где} \quad (5)$$

C – содержание серы в 100 см^3 раствора минерализата, найденное по градуировочному графику, мг;

C_0 – содержание серы в 100 см^3 раствора холостого опыта, мг;

m – масса пробы, взятой для анализа в пересчете на абсолютно сухую пробу, г.

Степень округления конечного результата измерения до $0,1 \text{ млн}^{-1}$.

Если минерализат был дополнительно разбавлен, результат анализа умножают на кратность разбавления.

При необходимости за результат измерений $X_{\text{ср}}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{\text{ср}} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (6)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{\text{ср}}, \quad (7)$$

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

При невыполнении условия (7) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

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 пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности $P=0,95$

| Массовая доля, млн ⁻¹ | Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, % | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % |
|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| От 80 до 200 включ. | 42 | 59 |
| Св. 200 до 500 включ. | 34 | 39 |
| Св. 500 до 1000 включ. | 25 | 28 |
| Св.1000 до 5000 включ. | 17 | 22 |

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений X (млн⁻¹) в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, $P=0,95$, где Δ - показатель точности методики.

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

Допустимо результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_r$, $P=0,95$, при условии $\Delta_r < \Delta$, где

X - результат измерений, полученный в точном соответствии с прописью методики;

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

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;

- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур (с использованием образцов для контроля, с использованием метода варьирования навески и т.п.), а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

Образцами для контроля являются рабочие пробы почв, грунтов, донных отложений и отходов.

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 (X). Оставшиеся две навески анализируют в соответствии с п.9.1 методики, в минерализат анализируемой пробы делают добавку (C) и анализируют в точном соответствии с п.9.2, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой (X').

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_x с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_x рассчитывают по формуле

$$K_x = | X' - X - C | \quad (8)$$

где X' – результат анализа в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (7), мгн⁻¹;

X_{cp} – результат анализа в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (7), мгн⁻¹.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{n,x}^2 + \Delta_{n,x'}^2}, \quad (9)$$

где $\Delta_{n,x}$, $\Delta_{д,x}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой доле серы 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: $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_x \leq K \quad (10)$$

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода варьирования навески

Образцами для контроля являются рабочие пробы почв, грунтов, донных отложений и отходов.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_x с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_x рассчитывают по формуле

$$K_x = | X' - X |, \quad (11)$$

где X' – результат анализа в рабочей пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (7), млн^{-1} ;

X – результат анализа в рабочей пробе, полученной путем варьирования навески – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (7), млн^{-1} .

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{\lambda, X'}^2 + \Delta_{\lambda, X}^2}, \quad (12)$$

где $\Delta_{\lambda, X'}$, $\Delta_{\lambda, X}$ - установленные в лаборатории при реализации методики значения характеристики погрешности результатов измерений массовой концентрации серы 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: $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_n \leq K \quad (13)$$

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



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 025/01.00301-2010/2011

Методика измерений валового содержания серы в почвах, грунтах, донных отложениях и отходах турбидиметрическим методом,
предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава почв, грунтов, донных отложений и отходов,
разработанная ФБУ «ФЦАО» 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1
Филиал ФБУ «ЦЛАТИ по ЮФО» - «ЦЛАТИ по Астраханской области» 414000
г. Астрахань ул. Бакинская, 113

и содержащаяся в ПНД Ф 16.1:2.2.2:3.37-2002 «Методика измерений валового содержания серы в почвах, грунтах, донных отложениях и отходах турбидиметрическим методом», 2011 г., на 16 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 листе.

Директор ФБУ «ФЦАО»

С.А. Хахалин

Дата выдачи: 25.11.2011 г.



125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1, тел. (495) 943-29-44, www.fcao.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 025/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений валового содержания серы в почвах, грунтах, донных отложениях и отходах турбидиметрическим методом на 1 листе

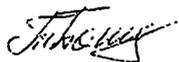
1 Диапазоны измерений, значения показателей повторяемости и воспроизводимости и точности

| Массовая доля, млн ⁻¹ | Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r , % | Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R , % | Показатель точности ¹ (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta$, % |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| От 80 до 200 включ. | 15 | 21 | 45 |
| Св. 200 до 500 включ. | 12 | 14 | 30 |
| Св. 500 до 1000 включ. | 9 | 10 | 20 |
| Св. 1000 до 5000 включ. | 6 | 8 | 16 |

2 Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности $P=0,95$

| Массовая доля, млн ⁻¹ | Предел повторяемости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r , % | Предел воспроизводимости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , % |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| От 80 до 200 включ. | 42 | 59 |
| Св. 200 до 500 включ. | 34 | 39 |
| Св. 500 до 1000 включ. | 25 | 28 |
| Св. 1000 до 5000 включ. | 17 | 22 |

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389,
дата выдачи: 24.11.2009 г.)



Т.Н. Попова

¹ Соответствует расширенной стандартной неопределенности при коэффициенте охвата $k = 2$