

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ЭКОЛОГИИ

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Председателя

Государственного комитета РФ

по охране окружающей среды

А. А. Соловьеванов

июня

1996 г.



КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ ДОЛИ (ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ)
БЕРИЛЛИЯ В ТВЕРДЫХ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛАХ
ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С МОРИНОМ

ПНД Ф 16.1:2.2:3.18-98

Методика допущена для целей государственного экологического
контроля.

Москва 1998 г.
(издание 2004 г.)

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом
ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и
мониторинга окружающей среды МПР России».

Протокол № 9 заседания НТС от 12.10.2004 г.

Директор



Г.М. Цветков

Разработчик: ВИМС им. Н.М. Федоровского
Адрес: 109017, г. Москва, Старомонетный пр., 31
Телефон: (095) 953-15-37

**В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002
и ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о
метрологической аттестации № 224.13.04.280/2004 в МВИ внесены
изменения (Протокол № 9 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ
МПР России» от 12.10.2004).**

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика предназначена для определения бериллия в горных породах, рудном и нерудном минеральном сырье, продуктах его обогащения и переработки, отвалах, промышленных отходах горнодобывающего, строительного и теплоэнергетического производства; почвах, илах, донных отложениях и золе растений при содержании от 1 до 100 мг/кг.

1 ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод основан на разложении пробы, отделении бериллия от мешающих элементов и измерении яркости флуоресценции комплекса бериллия с морином при pH 13. Максимум в спектре возбуждения находится при 440 нм, максимум в спектре излучения около 530 нм.

Яркость флуоресценции достигает максимума в течение пяти минут, а затем медленно снижается. При добавлении 1 см³ 10%-ного раствора сульфида натрия продолжительность флуоресценции возрастает до трех часов.

Флуоресценцию измеряют на флуориметре любого типа. Так как раствор морина сам флуоресцирует, необходимо корректировать результаты на величину флуоресценции в холостом опыте.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R, \%$	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0.95$), $\pm \delta, \%$
от 1 до 50 вкл.	21	30	60
св.50 до 100 вкл.	19	27	54

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерений и лабораторная посуда

- Флуориметр любого типа с набором светофильтров или спектрофотометр с флуориметрической приставкой, позволяющий измерить флуоресценцию при $\lambda=530$ нм.

- Весы лабораторные любого типа, например ВЛР-200, ГОСТ 24104-2001.

- Гири, ГОСТ 7328-2001.

- Печь муфельная любого типа, позволяющая достигать температуры 1000°C .

- Электрическая плитка, ГОСТ 14919-83.

- Государственные стандартные образцы состава (ГСО) с аттестованным содержанием берилля от 1 до 100 мг/кг, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (табл. 1). ГСО должны быть близкими по составу и содержанию берилля в анализируемых пробах.

- Стандартные образцы состава раствора берилля (ГСОР) с погрешностью аттестованного значения не более 1% при $P=0,95$. Массовая концентрация берилля в ГСОР должна быть не менее 0,5 мг/см³ и не более 2,0 мг/см³.

- Пипетки градуированные вместимостью 1, 2 см³, 2 класса точности, ГОСТ 29227-91.

- Пипетки с одной отметкой вместимостью 5, 10, 15, 25 см³, 2 класса точности, ГОСТ 29169-91.

- Колбы мерные 1-5 (25,50,100,200,500,1000)-2. ГОСТ 1770-74.

- Цилиндры мерные 1-10 (50), ГОСТ 1770-74.
- Стаканы В-1-50 (300) ТХС, ГОСТ 25336-82.
- Колбы конические КН-2-50-18 ТХС, ГОСТ 25336-82.
- Воронки В-36-80-ХС, ГОСТ 25336-82.
- Чашки из стеклоуглерода СУ-2000.
- Чашки из платины 115-2, ГОСТ 6563-75.
- Тигли из платины 100-7, ГОСТ 6563-75.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п. 3.1.

3.2 Реактивы и материалы

- Серная кислота, ГОСТ 4204-77.
- Серная кислота, стандарт-титр, 0,05 моль/дм³, ТУ 6-09-2540-72.
- Соляная кислота, стандарт-титр, 0,1 моль/дм³, ТУ 6-09-2440-72.
- Соляная кислота, ГОСТ 3118-77.
- Фтористоводородная кислота, ГОСТ 10484-78.
- Аммиак водный, ГОСТ 37064-79.
- Аммония гидроортофосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, ГОСТ 3772-74.
- Аммония нитрат, ГОСТ 22867-77.
- Бериллия нитрат $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ТУ 6-09-2267.
- Калия гидродифторид, ГОСТ 10067-80.
- Натрия ацетат $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ГОСТ 199-78.
- Натрия гидроксид, ГОСТ 4328-77.

- Натрия пирофосфат (дифосфат) $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$, ГОСТ 342-77.
- Натрия сульфид $Na_2S \cdot 9H_2O$, ГОСТ 2053-77
- Титана (III) сульфат, 15% раствор, ТУ 6-09-1838.
- Трилон Б (динаатриевая соль этилендиаминетрауксусной кислоты), ГОСТ 10652-73.
- Мории ($5,7,2',4'$ -тетрагидрооксифлаконол) $C_{14}H_{10}O_7$, ТУ 6-09-1678.
- Метилоранж, индикатор, ТУ 6-09-5171.
- Ацетон, ГОСТ 2603-79.
- Спирт этиловый, ГОСТ 18300-87.
- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.
- Фильтры беззольные, "белая лента", диаметр 9 см, ТУ 6-09-1678-86.

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч. Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже ч.д.а.

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

4.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

4.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, освоивший методику и изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

Температура окружающего воздуха $(20\pm5)^\circ\text{C}$;

Относительная влажность не более 80% при $t=25^\circ\text{C}$;

Атмосферное давление $(84-106) \text{ кПа}$;

Частота переменного тока $(50\pm1) \text{ Гц}$,

Напряжение в сети $(220\pm22) \text{ В}$.

7 ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб почвы проводят в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83; ГОСТ 17.4.4.02 -84 и ГОСТ 28168-89, данных отложений по ГОСТ 17.1.5.01-80.

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

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

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора к работе

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен.

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Серная кислота, разбавленная 1:100.

К 100 см³ дистиллированной воды прибавляют 1 см³ серной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.2 Серная кислота 0,001 моль/дм³.

Готовят из стандарт-титра переведением его водой в колбу на 1000 см³. 20 см³ этого раствора разбавляют до 1 лм³ дистиллированной водой. Срок хранения не ограничен.

8.2.3 Соляная кислота, разбавленная 1:1.

Смешивают равные объемы дистиллированной воды и соляной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.4 Соляная кислота 1 моль/дм³.

Содержимое ампулы стандарт-титра 0,1 моль/дм³ количественно переносят в колбу на 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.2.5 Аммиак, разбавленный 1:1.

Смешивают равные объемы дистиллированной воды и аммиака. Срок хранения не ограничен.

8.2.6 Аммония гидроортфосфат, 10%-ный раствор.

10 г гидроортфосфата аммония растворяют в 90 см³ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.7 Аммония нитрат, 2%-ный раствор.

2 г нитрата аммония растворяют в 98 см³ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.8 Растворы гидроксида натрия с концентрацией 1,25 и 0,25 моль/дм³.

Сначала готовят концентрированный раствор (~ 10 моль/дм³). Для этого 400 г гидроксида натрия растворяют в дистиллированной воде. Объем раствора ~ 1 дм³. Раствор переносят в полиэтиленовую посуду и выдерживают в течение двух-трех недель. Из этого раствора готовят раствор с концентрацией 5 моль/дм³. Титрованием соляной кислотой 1 моль/дм³, по метилоранжу, устанавливают точную концентрацию раствора гидроксида натрия. Она может быть выше или ниже 5 моль/дм³. Прибавляют воду или раствор гидроксида натрия, добиваясь, чтобы раствор гидроксида натрия был точно 5 моль/дм³. Из этого раствора, разбавляя его водой точно в 4 или 20 раз, готовят соответственно растворы с концентрацией 1,25 и 0,25 моль/дм³. Срок хранения не ограничен. Растворы при хранении не должны быть мутными.

8.2.9 Натрия ацетат, 15%-ный раствор.

15 г ацетата натрия растворяют в 85 см³ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.10 Натрия пирофосфат (дифосфат), насыщенный раствор.

7-8 г в 100 см³ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.11 Натрия сульфид, 10%-ный раствор.

Готовят из тщательно промытых, прозрачных кристаллов. 10 г сульфида натрия растворяют в 90 см³ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен. Раствор при хранении не должен быть мутным.

8.2.12 Трилон Б, 15%-ный раствор.

15 г трилона Б растворяют в 85 см³ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.13 Морин, 0,02 %-ный раствор в ацетоне или в этиловом спирте (перегнанных).

0,02 г морина растворяют в 100 см³ ацетона или этилового спирта. Срок хранения не ограничен.

8.2.14 Раствор титана с концентрацией 5 мг/см³ TiO₂.

Готовят из 15%-ного раствора сульфата титана (III).

Предварительно определяют точно концентрацию оксида титана в растворе сульфата титана. Для этого 1-2 см³ реактива обрабатывают в стакане азотной и серной кислотами для переведения оксида Ti (III) в оксид Ti(IV).

Осадок растворяют в воде и прибавляют аммиак до полной коагуляции осадка гидроксида. Осадок-гидроксидов отфильтровывают и промывают 2%-ным нейтральным раствором нитрата аммония до удаления сульфат-ионов. Затем фильтр с осадком помешают в шатиновый тигель, подсушивают, озолят и остаток прокаливают в муфельной печи при $t=700^{\circ}\text{C}$. Взвесив прокаленный остаток, рассчитывают концентрацию TiO_2 в исходном реактиве и количество этого реактива, необходимое для приготовления 200 или 500 cm^3 раствора гидроксида титана с концентрацией 5 $\text{мг}/\text{cm}^3$.

Рассчитанное количество 15%-ного раствора сульфата титана (III) помешают в стакан на 400 cm^3 , прибавляют немного воды, 40 cm^3 разбавленной 1:1 серной кислоты и выпаривают на плитке до густых белых паров серной кислоты. В остывший стакан осторожно, маленькими порциями, при перемешивании, прибавляют воду до полного растворения осадка. Раствор переносят в мерную колбу на 200 или 500 cm^3 , доливают водой до метки и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.2.15 Метилоранж, 0,1%-ный раствор.

0,1 г метилоранжа растворяют в 100 cm^3 дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.3 Приготовление градуировочных растворов

8.3.1 Приготовление рабочего раствора А с концентрацией бериллия 0,2 $\text{мг}/\text{cm}^3$.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО бериллия с концентрацией 1 $\text{мг}/\text{cm}^3$. Отбирают пипеткой 5,0 cm^3 ГСО бериллия и помешают в мерную колбу вместимостью 25 cm^3 , прибавляют 15 cm^3 дистиллированной воды, добавляют 2,5 cm^3 серной кислоты разбавленной 1:100, доводят до метки водой, перемешивают. Раствор хранится 3 месяца. Раствор должен быть прозрачным.

8.3.2 Приготовление рабочего раствора Б с концентрацией бериллия 0,02 мг/см³.

В мерную колбу на 100 см³ помещают 10 см³ раствора А, доливают 0,001 М раствором серной кислоты до метки и перемешивают. Раствор хранят 2 недели.

8.3.3 Приготовление рабочего раствора В с концентрацией бериллия 0,002 мг/см³.

В мерную колбу на 100 см³ помещают 10 см³ раствора Б, доливают 0,001 М раствором серной кислоты до метки и перемешивают.

Раствор готовят перед применением.

8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в мерные колбы на 25 см³ помещают 0; 0,10; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 см³ раствора В (0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0, 1,2; 1,4; 1,6 мкг бериллия), доводят 0,25 М раствором гидроксида натрия до метки и перемешивают. Растворы переливают в стаканы или в конические колбы на 50 см³, прибавляют 2 см³ раствора пирофосфата натрия, 1 см³ раствора сульфида натрия, перемешивают и прибавляют 0,5 см³ раствор морина. Через пять минут измеряют флуоресценцию по отношению к воде. Значение флуоресценции для нулевого раствора вычитывают из остальных показаний.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждый раствор необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

Строят градуировочный график в координатах флуоресценция -концентрация Be $\mu\text{г}/25 \text{ см}^3$.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее трех образцов, отвечающих по содержанию определяемого компонента приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$|X - C| \leq 1,96 \cdot C \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_x},$$

где X – результат контрольного измерений массовой концентрации берилля в образце для градуировки;

C – аттестованное значение массовой концентрации берилля в образце для градуировки;

σ_{R_x} – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_x} = 0,84 \cdot \sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

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

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

9 УСТРАНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕШАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Определению бериллия с морином мешают алюминий, железо, кальций, магний, марганец, литий, медь, цинк, хром, цирконий, скандий, золото и серебро. Кальций, литий, скандий и цинк реагируют с морином подобно бериллию, но яркость свечения их комплекса, во крайней мере, в 200 раз меньше, чем для бериллия. Остальные из перечисленных элементов снижают яркость флуоресценции. Для отделения бериллия от мешающих элементов его осаждают аммиаком на фосфате титана в присутствии трилона Б. Для связывания следовых количеств мешающих элементов, перешедших в раствор вместе с бериллием, в аликвотную часть перед прибавлением морина добавляют дифосфат натрия.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Навеску пробы 0,25 -1,0 г помещают в платиновую или стеклоуглеродную чашку¹ смачивают водой, приливают 10 см³ фтористоводородной кислоты и медленно нагревают на песчаной бане до удаления кислоты. В остывшую чашку прибавляют пятикратное (по отношению к навеске) количество гидрофторида калия, подсушивают на слабо нагретой плитке и затем усиливают нагрев. Чашку с затвердевшей массой помещают в муфельную печь, нагретую до 900-1000⁰С, и выдерживают до получения прозрачного расплава. К остывшему плаву приливают 7-8 см³ серной кислоты, нагревают сначала на слабой, затем на сильной электрической плитке до прекращения выделения паров серной кислоты и остаток расплавляют в муфельной печи при 600⁰С до получения прозрачного плава.

¹ При анализе проб с высоким содержанием органического вещества (почв) навеску пробы предварительно обжигают в муфельной печи при температуре 500-550⁰С в течение 30-40 минут.

Если в результате длительного сплавления плав подсох, к нему приливают серную кислоту и вновь плавят. Остывший плав переносят горячей водой в стакан на 300 см³, приливают 10 см³ соляной кислоты (1:1), нагревают до получения прозрачного раствора и приливают воду до 100-120 см³.

К остывшему раствору прибавляют аммиак до слабокислой реакции, затем 15%-ный раствор трилона Б.

Количество трилона Б зависит от навески:

Навеска:	0,25 г	0,5 г	1 г
----------	--------	-------	-----

Количество

трилона Б:	10 см ³	15 см ³	25 см ³
------------	--------------------	--------------------	--------------------

Раствор кипятят 1-2 минуты и охлаждают. Приливают пипеткой точно 5 см³ раствора титана с концентрацией 5 мг/см³ TiO₂, 10 см³ 10%-ного раствора фосфата аммония и 1-2 капли метилоранжа (после прибавления каждого реагента раствор перемешивают), приливают аммиак 1:1 до изменения окраски раствора из розовой в желтую и добавляют по каплям соляную кислоту 1:1 до перехода окраски в оранжево-розовую. (Необходима точная нейтрализация полученного раствора до оранжеворозового цвета!).

К раствору приливают 10 см³ 15%-ного раствора ацетата натрия, нагревают до кипения (но не кипятят!) и оставляют на ночь².

Осадок отфильтровывают через два фильтра с белой лентой диаметром 9 см с небольшим количеством мацерированной бумаги³. Для ускорения фильтрования фильтры предварительно обрабатывают кипятком. Осадок промывают на фильтре 3-4 раза дистиллированной водой комнатной температуры, затем смыают струей горячей воды из промывалки в тот же стакан, в котором проводилось осаждение.

² Микрограммовые количества бериллия трудно осаждаются при высокой температуре, поэтому растворы следует оставлять в прохладном месте, особенно летом.

³ Фильтровальную бумагу мелкими кусочками поместить в колбу вместимостью 1 дм³, добавить дистиллированную воду так, чтобы она покрыла всю бумажную массу и интенсивно встряхивать до получения однородной влажной массы.

К полученному раствору прибавляют 10,75 см³ 1,25 М раствора гидроксида натрия, упаривают до 15 см³ и переливают в мерную колбу на 50 см³. Стенки стакана ополаскивают водой, которую сливают в ту же колбу, доливают водой до метки, перемешивают и дают отстояться. Раствор должен быть 0,25 М по гидроксиду натрия.

Аликовотную часть прозрачного раствора 5-25 см³ (в зависимости от предполагаемого содержания берилля) помещают в стакан или в коническую колбу на 50 см³, доливают до 25 см³ 0,25 М раствором гидроксида натрия и перемешивают. Затем прибавляют пипеткой 2 см³ насыщенного раствора дифосфата натрия, 1 см³ 10%-ного раствора сульфида натрия, перемешивают, добавляют пипеткой 0,5 см³ раствора морина и вновь перемешивают. Не рекомендуется прибавлять морин более, чем к пяти пробам одновременно.

Через пять минут измеряют флуоресценцию как описано в инструкции по эксплуатации флуориметра. При работе на флуориметре проверяют работу прибора по стандартному раствору с самой высокой концентрацией Вс.

Значение флуоресценции для раствора холостого опыта вычитывают из значений, полученных для раствора проб.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание берилля в пробе (Х, мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m \times V}{H \times V_{\text{ал}}}, \text{ где}$$

m - содержание берилля в растворе, найденное по градуировочному графику за вычетом результата "холостого" опыта, мкг;

H - павеска пробы, г;

V - общий объем раствора, см³;

Val. - объем аликовтной части, см³.

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерения, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 2.

Таблица 2

Значения предела воспроизводимости при вероятности Р=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 1 до 50 вкл.	84
св.50 до 100 вкл.	76

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

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: X ± Δ, мг/кг, Р=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. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности.

Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_x$, $P=0.95$, при условии $\Delta_x < \Delta$, где

X – результат измерения, полученный в соответствии с прописью методики;

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

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 среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода варьирования навески

Образцами для контроля являются рабочие пробы твердых сыпучих материалов.

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

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = | X' - X |$$

где X' – результат измерения массовой доли (валового содержания) бериллия в исходной (рабочей) пробе твердых сыпучих материалов;

X – результат измерения массовой доли (валового содержания) бериллия в рабочей пробе твердых сыпучих материалов, полученной путем варьирования навески.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{n,X'}^2 + \Delta_{s,X}^2},$$

где $\Delta_{n,X'}$, $\Delta_{s,X}$ – установленные в лаборатории при реализации методики значения характеристики погрешности результатов измерений массовой доли бериллия в исходной (рабочей) пробе твердых сыпучих материалов и в рабочей пробе твердых сыпучих материалов, полученной путем варьирования навески, соответственно.

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия

$$K_k \leq K \quad (1)$$

При невыполнении условия (1) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = | C_0 - C |$$

где C_0 – результат анализа массовой концентрации бериллия в образце для контроля;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_a,$$

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

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия

$$K_k \leq K \quad (2)$$

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 КОМПЛЕКТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

620219, Екатеринбург,
ГСП-824,
ул. Красноармейская, 4, лаб 224

Факс (343) 350-21-17
Телефон: (343) 350-22-95
E-mail: metod224@uram.ru

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

Dept. 224, 4, KramnayaMeykaya Str.,
620219, GSP-824, Ekaterinburg,
Russia

Fax: (343) 350-21-17
Phone: (343) 350-22-95
E-mail: metod224@uram.ru

С В И Д Е Т Е Л Ь С Т В О № 224.13.04.280 / 2004
С E R T I F I C A T E

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовой доли (валового содержания) бериллия в твердых сыпучих материалах флуориметрическим методом с морином, разработанная Всероссийским научно-исследовательским институтом минерального сырья им. Н.Ф. Федоровского (ВИМС, 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_{t_2} , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0.95$), $\pm\delta$, %
от 1 до 50 вкл.	21	30	60
св. 50 до 100 вкл.	19	27	54

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

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , %
от 1 до 50 вкл.	84
св 50 до 100 вкл	76

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 ~~надежности~~).

Алгоритм оперативного контроля ~~надежности~~ ^{надежности} измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности измерений определены в документе на методику выполнения измерений.

4. Дата выдачи свидетельства: 30.04.2004

Зам. директора по научной работе

