

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ,  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ**

**УТВЕРЖДАЮ**

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

\_\_\_\_\_  
**В. И. Феофанов**

“ 15 ”

2010 г.



**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ**

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ МАРГАНЦА  
В ПРОБАХ ПОЧВ, ГРУНТОВ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ,  
ИЛОВ, ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ  
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ  
С ПЕРСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ**

**ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.68-10**

**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**

**МОСКВА  
2010 г.**

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).

Директор ФГУ «ФЦАО»



И.Л.Феофанов

Разработчик:

ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» ФГУ «ФЦАО»

Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86

Телефон/факс: (495) 781-64-95; факс: (495) 781-64-96

Телефон: (495) 229-50-38

E-mail: [info@fcao.ru](mailto:info@fcao.ru)

[www.fcao.ru](http://www.fcao.ru).

---

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

## ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли марганца в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, отходов производства и потребления фотометрическим методом с персульфатом аммония.

Диапазон измерений массовой доли марганца от 100 до 50000  $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$  (от 0,01 до 5 %) включительно<sup>1</sup>.

Если массовая доля марганца в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление раствора после разложения пробы таким образом, чтобы массовая доля марганца соответствовала регламентированному диапазону.

Мешающие влияния, обусловленные наличием в пробе хлоридов, железа (III) и органических веществ, устраняются в процессе подготовки пробы к анализу (см. п.п.9,10).

## 1 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод определения массовой доли марганца основан на окислительном обжиге проб с разложением остатка смесью кислот с последующим окислением ионов марганца (II) до перманганат-ионов в сернокислом растворе персульфатом аммония. Концентрация кислоты существенно влияет на скорость реакции; недостаток кислоты при окислении марганца персульфатом аммония значительно снижает скорость развития окраски. В качестве катализатора используется азотнокислое серебро. Оптическую плотность раствора определяют при длине волны 530 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

## 2 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.

---

<sup>1</sup> 1  $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$  = 1 мг/кг.

Таблица 1- Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при $p=1$ ), $\sigma_R$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при $p=2$ ), $\sigma_{R_{p=2}}$ , %	Показатель точности <sup>2</sup> (границы относительной погрешности при вероятности $P=0.95$ и $p=1$ ), $\pm \delta$ , %	Показатель точности <sup>3</sup> (границы относительной погрешности при вероятности $P=0.95$ и $p=2$ ), $\pm \delta_{p=2}$ , %
Диапазон измерений в млн <sup>-1</sup>					
От 100 до 1000 вкл.	20	25	23	50	46
Св.1000 до 10000 вкл.	14	20	18	40	36
Св.1000 до 10000 вкл.	10	15	13	30	26
Диапазон измерений в %					
От 0,01 до 0,1 вкл.	20	25	23	50	46
Св.0,1 до 1 вкл.	14	20	18	40	36
Св.1 до 5 вкл.	10	15	13	30	26
Примечание - л - количество результатов параллельных определений, необходимых для получения окончательного результата измерений					

### 3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

#### 3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда и материалы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны  $\lambda = 530$  нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

<sup>2</sup> Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата  $k=2$

<sup>3</sup> Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата  $k=2$

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104-2001.

Гири по ГОСТ 7328-2001.

Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов марганца с массовой концентраций 1 мг/см<sup>3</sup>.

Чашки из стеклоуглерода или

Чашки платиновые по ГОСТ 6563-75.

Колбы мерные вместимостью 100, 1000 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74.

Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5, 10 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29227-91.

Цилиндры 1-100 по ГОСТ 1770-74.

Воронки В ХС по ГОСТ 25336-82.

Стаканы термостойкие вместимостью 100 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336-82.

Стаканы для взвешивания СВ по ГОСТ 25336-82.

Тигли фарфоровые по ГОСТ 9147-80.

Чашки фарфоровые по ГОСТ 9147-80.

Ступка и пестик фарфоровые по ГОСТ 9147-80.

Баня песчаная.

Сита алюминиевые и капроновые

Фильтры обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

Сита почвенные с размером ячеек 1 мм по ГОСТ 6613-86.

Банки из стекла или полистилена с широким горлом и притертыми или винтовыми крышками вместимостью 1000 см<sup>3</sup>.

Эксикатор по ГОСТ 25336-82.

Плитка электрическая лабораторная с регулятором нагрева и закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

Муфельная печь любого типа, позволяющая получать и поддерживать температуру нагрева до 500°C.

### **Примечания.**

1 Допускается использование других типов средств измерений и вспомогательного оборудования, посуды и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

### **3.2 Реактивы**

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484-78.

Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552-80.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77.

Кислота соляная (хлористоводородная) по ГОСТ 3118-77.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277-75.

Аммоний надсерноокислый (персульфат аммония) по ГОСТ 20478-75.

Водорода перекись по ГОСТ 10929-76.

Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

#### **Примечания.**

1 Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации чда или хч.

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

### **4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

4.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76 и ПОТ Р М-004-97.

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

4.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-91.

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.

4.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88.

### **5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ**

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоэлектроколориметра, освоивший методику в процессе тренировки и уложившийся в нормативы при выполнении процедур контроля погрешности.

## 6 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

- температура окружающего воздуха ( $20 \pm 5$ )°C;
- атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (630-800 мм рт.ст.);
- относительная влажность не более 80% при  $t=25^\circ\text{C}$ ;
- напряжение сети ( $220 \pm 22$ ) В;
- частота переменного тока ( $50 \pm 1$ ) Гц.

## 7 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.3.01-83 "Почвы. Общие требования к отбору проб"; ГОСТ 17.4.4.02-84 «Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа»; ПНД Ф 12.1:2.2:2.3.2-2003 «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 отбору и подготовке проб. Общие положения», ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность» и другими нормативными документами, утверждёнными и применяемыми в установленном порядке.

При отборе проб составляется сопроводительный документ, в котором указывается:

- наименование и адрес заказчика;
- цель отбора проб (цель анализа);
- место, дата и время отбора проб;
- номер пробы;
- тип пробы, метод отбора;
- наименование НД на метод отбора проб;
- используемое пробоотборное устройство;
- материал емкости;
- условия отбора проб ( $t^\circ$ , pH);
- описание пробы (цвет, консистенция и т.д.);
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

## **8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ**

### **8.1 Подготовка средства измерений**

Подготовку спектрофотометра или фотоэлектроколориметра к работе проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

### **8.2 Приготовление вспомогательных растворов**

#### **8.2.1 Приготовление раствора аммония персульфата**

Навеску 25 г аммония персульфата растворяют в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup> в дистиллированной воде и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения 1 месяц.

#### **8.2.2 Приготовление раствора серебра азотнокислого**

Навеску 1,6987 г серебра азотнокислого растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой.

Хранят в темной склянке до внешних изменений.

#### **8.2.3 Приготовление раствора соляной кислоты 0,5 М**

В мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> наливают 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, приливают 40 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ), перемешивают, охлаждают и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения 6 месяцев.

### **8.3 Приготовление градуировочных растворов**

#### **8.3.1 Приготовление основного градуировочного раствора с концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>**

Раствор готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой к образцу инструкции. В 1 см<sup>3</sup> раствора должен содержать 1 мг иона марганца.

Срок хранения 1 месяц.

#### **8.3.2 Приготовление рабочего градуировочного раствора I с концентрацией 0,1 мг/см<sup>3</sup>**

Раствор готовят соответствующим разбавлением основного градуировочного раствора. В 1 см<sup>3</sup> раствора должен содержаться 0,1 мг иона марганца.

Раствор готовят в день проведения анализа.



### 8.3.3 Приготовление рабочего градуировочного раствора II с концентрацией 0,01 мг/см<sup>3</sup>

Раствор готовят соответствующим разбавлением рабочего градуировочного раствора I. В 1 см<sup>3</sup> раствора должен содержаться 0,01 мг иона марганца.

Раствор готовят в день проведения анализа.

### 8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с содержанием ионов марганца от 0,005 до 0,5 мг/100 см<sup>3</sup>. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п.6 и 10.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора I (C = 0,1 мг/см <sup>3</sup> ), помещаемая в мерную колбу вместимостью 100 см <sup>3</sup> , (см <sup>3</sup> )	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора II (C = 0,01 мг/см <sup>3</sup> ), помещаемая в мерную колбу вместимостью 100 см <sup>3</sup> , (см <sup>3</sup> )	Содержание ионов марганца в градуировочных растворах, мг/100 см <sup>3</sup>
1	0,0	0,0	0,00
2		0,5	0,005
3		1,0	0,01
4		2,0	0,02
5	0,5	5,0	0,05
6	1,0		0,1
7	5,0		0,5

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

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – содержание ионов марганца в мг/100 см<sup>3</sup> (мг/проба).

### 8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

$$|X - C| < 0,01 \cdot C \cdot 1,96 \sigma_R \quad (1)$$

где  $X$  – результат контрольного измерения содержания ионов марганца в образце для градуировки;

$C$  – аттестованное содержание ионов марганца в образце для градуировки;

$\sigma_R$  – 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:  $\sigma_{R_0} = 0,84 \sigma_R$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения  $\sigma_R$  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 и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

## 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 по 0,2 г, 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.

$$g = \frac{P_{\text{возд.сух}} - P_{\text{сух.}}}{P_{\text{возд.сух}}} * 100, \quad (2)$$

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  $g_{\text{ср}}$

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

Определяют коэффициент пересчета на абсолютно-сухую пробу:

$$K = \frac{100}{100 + g_{\text{ср}}}, \quad \text{где} \quad (4)$$

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

Точную массу навески абсолютно сухой пробы почвы (г) вычисляют по формуле:

$$m_{\text{абс.сух.}} = m_{\text{возд.сух}} * K, \quad (5)$$

где  $K$  – коэффициент пересчета (4).

## 9 МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ И ИХ УСТРАНЕНИЕ

9.1 Определению мешают присутствующие в растворе восстановители, в том числе хлорид-ионы. Их удаляют, предварительно выпаривая анализируемый раствор и несколько раз обрабатывая остаток концентрированной азотной кислотой, окисляющей присутствующие восстановители.

Хлорид ионы можно удалить повторяющимся кипячением раствора в присутствии концентрированной серной кислоты (5 см<sup>3</sup> кислоты на 100 см<sup>3</sup> раствора). Между процедурами кипячения стенки стакана тщательно ополаскивают.

ласкивают водой. Однако нужно иметь в виду, что при анализе растворов с концентрацией кальция, достаточной для образования гипса, использовать серную кислоту необходимо с осторожностью из-за возможного помутнения раствора.

9.2 Органические вещества, которые могут переходить в вытяжки, разрушаются путем предварительного прокаливания пробы. При высоком содержании органических веществ следует добавить к пробе по 5 см<sup>3</sup> концентрированной азотной и концентрированной серной кислоты, выпарить в фарфоровой чашке до появления паров серной кислоты. Вместо серной кислоты можно использовать перекись водорода.

9.3 Мешающее влияние железа устраняют добавлением концентрированной ортофосфорной кислоты в пробу до окисления персульфатом (см. п.11).

Фосфорная кислота образует бесцветные фосфатные комплексы с железом. Однако при анализе почв с высоким содержанием титана добавление к анализируемому раствору ортофосфорной кислоты может привести к образованию труднорастворимого фосфата титана. Помутнение такого раствора может быть устранено добавлением концентрированной серной кислоты.

## 10 ПОДГОТОВКА ПРОБ К АНАЛИЗУ

10.1 Пробы доводят до воздушно-сухого состояния в зависимости от содержания влаги, разложив на слое бумаги на лабораторном столе.

После тщательного перемешивания пробу распределяют равномерным слоем (1 см) и отбирают методом квартования необходимое для анализа количество образца. Затем измельчают в фарфоровой ступке, хранят в коробках или пакетах.

Навеску 0,1-0,5 г (в зависимости от предполагаемого содержания марганца) помещают в фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи при  $t = (400-450)^{\circ}\text{C}$  в течение трех часов.

10.2 Остаток после прокаливания, помещенный в чашку из стеклоуглерода (или в платиновую чашку), обрабатывают 10-20 см<sup>3</sup> хлористоводородной кислоты ( $\rho = 1,19$ ) и нагревают до разложения силикатной части и затем до образования влажных солей. Ещё раз добавляют 5 см<sup>3</sup> хлористоводородной кислоты для перевода всех солей в хлориды и выпаривают досуха.

К остатку приливают 20 см<sup>3</sup> 0,5 М хлористоводородной кислоты и нагревают до растворения остатка. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доливают до метки дистиллированной водой.

10.3 В том случае, если анализируются пробы на силикатной основе (с большим содержанием кремнекислоты), разложение остатка после прокаливания можно проводить двумя способами:

- к остатку после прокаливания добавляют 10 см<sup>3</sup> концентрированной фтористоводородной кислоты (выпаривают полностью);
- к остатку после прокаливания добавляют 10 см<sup>3</sup> смеси концентрированных фтористоводородной и азотной кислот (1:1), нагревают на плитке при умеренном нагреве, пока объем раствора не уменьшится до 1-2 см<sup>3</sup>. Если кремнекислота разложилась не полностью, процедуру повторяют.

Затем пробу обрабатывают хлористоводородной кислотой, как указано в п.10.2.

Если раствор мутный, его фильтруют через фильтр «белая лента».

## 11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

В термостойкий стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10 см<sup>3</sup> раствора, полученного после разложения пробы по п.10.2, и добавляют примерно 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Приливают 3 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты. Затем прибавляют 2 см<sup>3</sup> концентрированной ортофосфорной кислоты и нагревают до кипения.

Добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора персульфата аммония, 2-3 капли раствора нитрата серебра и кипятят 5 минут под тягой.

После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность полученного раствора измеряют при  $\lambda = 530$  нм по отношению к холостому опыту в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм. Содержание марганца мг/100 см<sup>3</sup> (мг/проба) находят по градуировочному графику.

## 12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Массовую долю марганца  $X$  (млн<sup>-1</sup>) вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot 1000}{m_{\text{абс.сух.}}} \cdot 10 \quad (6)$$

где  $C$  – содержание марганца в пробе, найденное по градуировочному графику, мг/проба;

$m_{\text{абс.сух.}}$  – масса пробы, пересчитанная на абсолютно-сухую, г.

12.2 Массовую долю марганца  $X_1$  (%) вычисляют по формуле

$$X_1 = X \cdot 10^{-4} \quad \text{или} \quad (7)$$

$$X = \frac{C}{m_{\text{абс. сух.}}} \quad (8)$$

где  $C$  – содержание марганца в пробе, найденное по градуировочному графику, мг;

$m_{\text{абс. сух.}}$  – масса пробы, пересчитанная на абсолютно-сухую, мг.

### Примечание

При разбавлении раствора, полученного после разложения пробы, при расчете учитывается степень разбавления.

12.3 За результат анализа принимают единичный результат ( $X$ ) или среднее арифметическое значение ( $X_{\text{ср}}$ ) двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$

$$X_{\text{ср}} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (9)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot g \cdot X_{\text{ср}}, \quad (10)$$

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

Таблица 3 - Значения предела повторяемости при вероятности  $P=0,95$

Диапазон измерений	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %
Диапазон измерений в $\text{млн}^{-1}$	
От 100 до 1000 вкл.	56
Св.1000 до 10000 вкл.	39
Св.1000 до 10000 вкл.	28
Диапазон измерений в %	
От 0,01 до 0,1 вкл.	56
Св.0,1 до 1 вкл.	39
Св.1 до 5 вкл.	28

При невыполнении условия (9) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

12.4 Расхождение между единичными результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

**Таблица 4 - Значения предела воспроизводимости при вероятности  $P=0,95$**

Диапазон измерений	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Диапазон измерений в $\text{млн}^{-1}$	
От 100 до 1000 вкл.	70
Св.1000 до 10000 вкл.	56
Св.10000 до 100000 вкл.	42
Диапазон измерений в %	
От 0,01 до 0,1 вкл.	70
Св.0,1 до 1 вкл.	56
Св.1 до 5 вкл.	42

12.5 Расхождение между средними арифметическими результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать критической разности. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее арифметическое значение. Значения критической разности приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Значения критической разности при вероятности  $P=0,95$ 

Диапазон измерений	Критическая разность <sup>4</sup> (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях при $n_1 = n_2 = 2$ ), $CD_{0,95}$ , %
Диапазон измерений в $\text{млн}^{-1}$	
От 100 до 1000 вкл.	64
Св.1000 до 10000 вкл.	50
Св.1000 до 10000 вкл.	36
Диапазон измерений в %	
От 0,01 до 0,1 вкл.	64
Св.0,1 до 1 вкл.	50
Св.1 до 5 вкл.	36
Примечание - $n_1$ - количество результатов параллельных определений, полученных в первой лаборатории; $n_2$ - количество результатов параллельных определений, полученных во второй лаборатории.	

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

### 13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

13.1  $X \pm \Delta$ ,  $P=0,95$ , где

$X$  – единичный результат измерения,  $\text{млн}^{-1}(\%)$ ;

$\Delta$  – показатель точности методики,  $\text{млн}^{-1}(\%)$ .

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

13.2  $X_{cp} \pm \Delta_x$ ,  $P=0,95$ , где

$X_{cp}$  – среднее (среднее арифметическое или медиана) результатов параллельных определений,  $\text{млн}^{-1}(\%)$ ;

$\Delta_x$  – показатель точности методики,  $\text{млн}^{-1}(\%)$ .

Значение  $\Delta_x$  рассчитывают по формуле:  $\Delta_x = 0,01 \cdot \delta_x \cdot X$ . Значение  $\delta_x$  приведено в таблице 1.

<sup>4</sup> Соответствует пределу воспроизводимости по РМГ 61-2003



**13.3 Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:**

$$X \pm \Delta, P=0,95, \text{ где}$$

$X$  – результат анализа, полученный в точном соответствии с прописью методики [единичный результат или среднее (среднее арифметическое или медиана) результатов параллельных определений];

$\pm \Delta$  - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории для единичного результата или среднего арифметического параллельных определений, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

#### **Примечание.**

При представлении результата измерения в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;
- способ определения результата измерения (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

### **14 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).

#### **14.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода добавок**

Контроль погрешности выполняют в одной серии с КХА рабочих проб. Образцами для контроля являются реальные пробы.

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 прописью методики. В раствор после разложения пробы делают добавку (C) и получают результат анализа рабочей пробы с добавкой (X').

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

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = | X' - X - C_d | \quad (11)$$

где  $X'$  – результат анализа в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (10), млн<sup>-1</sup>;

$X$  – результат анализа в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (10), млн<sup>-1</sup>.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

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

где  $\Delta_{n,X}$ ,  $\Delta_{n,X'}$  – значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие содержанию марганца 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 анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

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

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

#### 14.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода варьирования навески

Образцами для контроля являются рабочие пробы.

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

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = |X' - X|, \quad (14)$$

где  $X'$  – результат анализа в рабочей пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (10), млн<sup>-1</sup>(%);

$X$  – результат анализа в рабочей пробе, полученной путем варьирования навески – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (10), млн<sup>-1</sup>(%).

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{\Delta, X}^2 + \Delta_{\Delta, X}^2}, \quad (15)$$

где  $\Delta_{\Delta, X}$ ,  $\Delta_{\Delta, X}$  – значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие содержанию марганца 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:

$$K_k \leq K \quad (16)$$

При невыполнении условия (16) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (16) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

#### 14.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = | C_{cp} - C | \quad (17)$$

где  $C_{cp}$  – результат анализа массовой доли марганца в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (10),  $\text{млн}^{-1}(\%)$ ;

$C$  – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_s, \quad (18)$$

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

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (19)$$

При невыполнении условия (19) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (19) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

## СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.03.03.54 / 2010

Методика выполнения измерений массовой доли марганца в пробах почв, грунтов

наименование измеряемой величины; объекта

донных отложений, илов, отходов производства и потребления фотометрическим  
методом с персульфатом аммония,

и метода измерений

разработанная ФГУ «ФЦАО» (г. Москва),

наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ,

по разработке методики выполнения измерений

теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе

Зав. лабораторией

Дата выдачи:

04.06.2010

Срок действия:

-----

