

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Председателя

Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды

А.А.Соловьев

1998 г.



КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

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

ПНД Ф 16.1:2.2.22-98

Методика допущена для целей государственного
экологического контроля

МОСКВА 1998 г.
(издание 2005 г.)

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

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

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

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

2 МЕТОД АНАЛИЗА

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

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Значения показателя точности методики используют при:

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

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

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

4 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

4.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

Анализатор содержания нефтепродуктов в воде и четыреххлористом углероде, АН-2, диапазон измерения (2-100) мг/дм³, погрешность измерения $\pm(2-3)$ мг/дм³ (или концентратомер нефтепродуктов в ССl₄, типа КН-1, диапазоны измерения (0-100) мг/дм³, (0-1000) мг/дм³, погрешность измерения $\pm(2-3)\%$ соответственно).

Весы аналитические, типа ВЛР-200, ГОСТ 24104.

ГСО раствора нефтепродуктов в четыреххлористом углероде

№ 7248-96.

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

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

ГОСТ 29227.

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

Пробирки градуированные с притертыми пробками 2-10,

ГОСТ 1770.

Сушильный шкаф, ТУ 64-1-909.

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

Аппарат для встряхивания проб типа WU-4.

Лабораторный гомогенизатор типа MPW-309 или MPW-324.

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

4.2 Лабораторная посуда

Стаканчики для взвешивания (бюксы), ГОСТ 25336.

Колбы конические плоскодонные с притертыми пробками вместимостью 100 см³, ГОСТ 25336.

Воронки лабораторные диаметром 30 мм, ГОСТ 25336.

4.3 Реактивы и материалы

Алюминия оксид, ч.д.а, ТУ 6-09-3916.

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

Масло турбинное, марки ТП-22, ГОСТ 32.

Мешочки из плотной ткани или полиэтилена.

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

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

5.3 Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

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

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЯ

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

7 УСЛОВИЯ ПОДГОТОВКИ И ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При приготовлении градуировочных растворов и выполнении измерений температура реагентов (CCl_4) и окружающей среды должна быть в пределах $(20 \pm 5)^\circ C$.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Отбор и хранение проб почв

Пробы почвы отбирают в мешочки из плотной ткани или полиэтилена.

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

8.2 Подготовка проб к анализу

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

Таблица 2

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

8.3 Подготовка реагентов и лабораторной посуды

Проверку спектральной чистоты четыреххлористого углерода проводят на ИК-анализаторе, выставив нулевое показание по пустой кювете. Затем заливают в кювету четыреххлористый углерод. Если показания превышают «10 мг/дм³», то его очищают перегонкой или пропускают через регенератор.

Посуду для анализа моют раствором хромовой смеси, промывают дистилированной водой и сушат. Посуда для определения нефтепродуктов проверяется на чистоту, для чего сухую посуду ополаскивают четыреххлористым углеродом (не менее 5 см³), сливают его в кювету анализатора и определяют содержание НП. Если показания прибора превышают значения, полученные при проверке четыреххлористого углерода более чем на 5%, то процедуру очистки посуды повторяют.

8.4 Подготовка прибора

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

8.5 Приготовление градуировочных растворов

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

8.5.1 Раствор МТ с содержанием 1000 мг/дм³.

Навеску масла турбинного массой 0,25 г, взвешенную в стаканчике, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, обмывают стаканчик 4-5 раз порциями по 5 см³ четыреххлористого углерода, доливают четыреххлористый углерод до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой. Раствор устойчив в течение 6 месяцев.

8.5.2 Раствор МТ с содержанием 100 мг/дм³.

Пипеткой вместимостью 25 см³ отбирают аликвоту раствора с концентрацией 1000 мг/дм³, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают.

8.5.3 Раствор ТКС с содержанием 100 мг/дм³.

В мерную колбу вместимостью 500 см³ пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают аликвоту стандартного образца состава раствора нефтепродуктов в четыреххлористом углероде с концентрацией 50 мг/см³, доливают четыреххлористый углерод до метки и перемешивают.

8.5.4 Раствор ТКС или МТ с содержанием 5 мг/дм³.

Пипеткой с делениями вместимостью 10 см³ отбирают 5 см³ раствора с концентрацией 100 мг/см³, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают в колбу четыреххлористый углерод до метки и перемешивают.

8.5.5 Раствор ТКС или МТ с содержанием 10 мг/дм³.

Пипеткой вместимостью 10 см³ отбирают аликвоту раствора с концентрацией 100 мг/дм³, помещают в мерную колбу вместимостью 100 дм³, доливают четыреххлористый углерод до метки и перемешивают.

8.5.6 Раствор ТКС или МТ с содержанием 25 мг/дм³.

Пипеткой вместимостью 25 см³ отбирают аликвоту раствора с концентрацией 100 мг/дм³, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают в колбу четыреххлористый углерод до метки и перемешивают.

8.5.7 Раствор ТКС или МТ с содержанием 50 мг/дм³.

Пипеткой вместимостью 25 см³ отбирают аликвоту раствора с концентрацией 100 мг/дм³, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают в колбу четыреххлористый углерод до метки и перемешивают.

8.5.8 Раствор ТКС или МТ с содержанием 75 мг/дм³.

Пипеткой вместимостью 25 см³ отбирают три аликвоты раствора с концентрацией 100 мг/дм³, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки и перемешивают.

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

8.6 Установление и контроль градуировочной характеристики

Градуировку прибора проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

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

8.7 Подготовка хроматографической колонки

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

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Навеску исследуемой пробы помещают в колбу емкостью 100 см³ с притертой стеклянной пробкой. Пробу почвы в колбе заливают 10 см³ четыреххлористого углерода и интенсивно встряхивают в аппарате для встряхивания проб в течение 1 часа. Полученный экстракт фильтруют через бумажный фильтр "белая лента" и сливают в бюкс с притертой крышкой. Экстракцию с последующим фильтрованием повторяют еще 2 раза с новыми порциями четыреххлористого углерода по 10 см³ в каждой. Все экстракты объединяют в мерный цилиндр емкостью 50 см³ и фиксируют суммарный объем V. После этого на приборе ориентировочно оценивают содержание нефтепродуктов. Показания прибора не должны быть более 90 мг/дм³. В случае превышения показания пипеткой отбирают аликвоту экстракта объемом 5 см³, помещают ее в мерную колбу вместимостью 25 см³ и доливают до метки четыреххлористым углеродом. Если показания прибора снова превышают 90 мг/дм³, процедуру разбавления повторяют.

В подготовленную по п.8.7 хроматографическую колонку наливают 10 см³ четыреххлористого углерода для смачивания сорбента. После того, как четыреххлористый углерод впитается в сорбент, пипеткой емкостью 5 см³ отбирают аликвоту разбавленного экстракта и медленно выливают в колонку. Необходимо следить, чтобы уровень жидкости не опускался ниже верхнего края слоя оксида алюминия. После прохождения пробы в колонку вливают дополнительно 5 см³ четыреххлористого углерода. Элюат собирают в цилиндр вместимостью 25 см³, причем первые 10 см³ элюата отбрасывают. Измеряют объем полученного элюата. Элюат заливают в кювету и устанавливают в прибор. Фиксируют показания прибора ($C_{изм}$), соответствующие содержанию нефтепродуктов в элюате (в мг/дм³).

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

где: $C_{изм}$ - показания прибора, мг/дм³;
 M - масса навески образца для анализа, кг;
 V - суммарный объем экстракта, дм³;
 V_1 - объем экстракта, взятый для разбавления, дм³;
 V_2 - объем экстракта, полученный после разбавления, дм³;
 $V_{ал}$ - объем аликовоты экстракта, введенной в хроматографическую колонку, дм³;
 $V_{элюат}$ - объем элюата, полученного после пропускания экстракта через колонку, дм³.

10.2. Определяют среднее арифметическое двух определений:

$$\bar{X} = (X_{изм1} + X_{изм2})/2$$

Среднее значение вычисляется при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot \bar{X} \quad (1)$$

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

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

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

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

За результат измерения принимают:

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

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

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

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

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

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $C_x \pm \Delta$, $P=0,95$, при условии $\Delta < \Delta_0$, где

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

$\pm \Delta_0$ – значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечивающее контролем стабильности результатов анализа.

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

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

Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

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

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

Контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_x с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = |C_x - C_{x1} - C_a|,$$

где: C_x , C_{x1} , C_a - соответственно, результат измерения с добавкой, результат измерения без добавки, содержание добавки в почве, рассчитанное по формуле (см. Приложение Б).

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{x,x'}^2 + \Delta_{a,x'}^2},$$

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

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

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

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 регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 - Значения математического ожидания систематической погрешности

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

I - Минеральные почвы и минеральные донные отложения;

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

IV - Иловые донные отложения

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

Окончание таблицы А.1

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

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

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

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

ПРИЛОЖЕНИЕ Б**Приготовление пробы с добавкой нефтепродуктов для проведения внутреннего оперативного контроля погрешности****Б.1 Средства измерения, вспомогательные устройства, реактивы, материалы**

Весы аналитические, типа ВЛР-200 по ГОСТ 24104.

Аппарат для встраивания проб ВУ-4 или ему подобный.

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

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

Пипетки 6-2-10, 2-2-25 по ГОСТ 29169.

Цилиндры 3-100-2 по ГОСТ 1770.

Стаканчик для взвешивания по ГОСТ 25336.

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

Масло турбинное ТП-22 по ГОСТ 32.

Б.2 Приготовление растворов нефтепродуктов в четыреххлористом углероде***Б.2.1 Раствор с концентрацией 30000 мг/дм³.***

Навеску турбинного масла массой 7,5 г взвешивают в стаканчике и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, обмывая стаканчик 4-5 раз четыреххлористым углеродом, доливают ССl₄ до метки и перемешивают.

Б.2.2 Раствор с концентрацией 10000 мг/дм³.

Навеску турбинного масла массой 2,5 г взвешивают в стаканчике и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, обмывая стаканчик 4-5 раз четыреххлористым углеродом, доливают ССl₄ до метки и перемешивают.

Б.2.3 Раствор с концентрацией 3000 мг/дм³.

Пипеткой вместимостью 25 см³ отбирают аликвоту с концентрацией 30000 мг/дм³, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают ССl₄ до метки и перемешивают.

Б.2.4 Раствор с концентрацией 1000 мг/дм³.

Пипеткой вместимостью 25 см³ отбирают аликвоту с концентрацией 10000 мг/дм³, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают ССl₄ до метки и перемешивают.

Б.2.5 Раствор с концентрацией 300 мг/дм³.

Пипеткой вместимостью 25 см³ отбирают аликвоту с концентрацией 3000 мг/дм³, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают ССl₄ до метки и перемешивают.

Б.2.6 Раствор с концентрацией 100 мг/дм³.

Пипеткой вместимостью 25 см³ отбирают аликвоту с концентрацией 1000 мг/дм³, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают ССl₄ до метки и перемешивают.

Б.2.7 Раствор с концентрацией 50 мг/дм³.

Пипеткой вместимостью 25 см³ отбирают аликвоту с концентрацией 1000 мг/дм³, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают ССl₄ до метки и перемешивают.

Б.3 Внесение добавки в навеску почвы

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

Б.4 Определение массовой концентрации добавки в навеске почвы

Массовую концентрацию добавки НП в навеске почвы рассчитывают по формуле:

$$C_n = \frac{C_p \cdot V_p}{m_n}$$

где: C_p - концентрация раствора МТ в CCl_4 , $мг/дм^3$;

V_p - объем раствора смешанного с навеской, $дм^3$;

m_n - масса навески почвы, кг.

Результат расчета C_n округляют до того же знака, что и результат измеренной концентрации без добавки (C_x).



0174

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 224.03.05.106 / 2005

Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органических измерениях измеримой величины; области измерений измерений
и органо-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии

разработанная Тюменским государственным университетом (г. Тюмень)
и регламентированная в ПНД Ф 16.1.2.2.22-98

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов
по разработке методики выполнения измерений

всех работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое и экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

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

диапазон измерений, характеристики погрешности измерений (абсолютная погрешность измерений) и (или) характеристики состояния измерений (при необходимости – нормативы контроля)

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе

Зав. лабораторией

Дата выдачи: 27.06.2005

Срок действия:



Приложение к свидетельству № 224.03.05.106 /2005
об аттестации методики выполнения измерений
массовой доли нефтепродуктов в минеральных (пески, супеси, суглиники, глины),
органогенных (торф, лесная подстилка), органо-минеральных почвах и иловых донных
отложениях методом ИК-спектрометрии

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

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

2. Значения предела воспроизводимости при вероятности $P=0.95$

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

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

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

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