

**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**УТВЕРЖДАЮ**

**Директор ФГУ «Федеральный на-  
учно-методический центр анализа  
и мониторинга окружающей сре-  
ды МПР России»**



**М. Цветков**

**“25”**

**2004 г.**

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ**

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ  
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ  
В ПРОБАХ ПОЧВ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**ПНД Ф 16.1.41-04**

**Методика допущена для целей государственного экологического  
контроля**

**МОСКВА  
2004 г.**

## 1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

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

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

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

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

## 2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Таблица 1

**Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости**

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 методики), $\pm \delta$ , %
от 20 до 100 вкл	19	26	52
св 100 до 50000 вкл	14	20	40

Значения показателя точности методики используют при

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

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

### 3.1 Средства измерений

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

### 3.2 Вспомогательные устройства и оборудование

Муфельная печь любого типа, обеспечивающая температурный режим от 150 до 600°C

## Сушильный шкаф

Стаканы химические ТС вместимостью 50 см<sup>3</sup> ГОСТ 25336-82

Колонка хроматографическая стеклянная (внутренний диаметр 10 мм)

Фарфоровая ступка с пестиком ГОСТ 9147-80

Сито с размером отверстий 1 мм

Емкость для отбора и хранения проб вместимостью  
500-2000 см<sup>3</sup>

Баня воляная

Эксикатор ГОСТ 25336-82

Холодильник Либиха ГОСТ 25336-82

Бюксы ГОСТ 25336-82

Колбы конические 1-150-2, 1-250-2 ГОСТ 25336-82

### 3.3 Реактивы и материалы

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

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

Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке

## 4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

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

## 5 ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

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

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

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

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

## **6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА**

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

## **7 УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ**

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

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

## **8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ**

### **8.1 Отбор проб**

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

### **8.2 Подготовка проб к анализу**

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

Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг.

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

### **8.3 Приготовление оксида алюминия II степени активности по Брокману**

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

### **8.4 Подготовка хроматографической колонки**

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

В нижнюю часть колонки помещают слой стеклянной ваты или стекловолокна толщиной 1 см, затем колонку заполняют оксидом алюминия, приготовленным по п. 8.3, слоем 2-8 см и покрывают слоем стеклянной ваты или стекловолокна. Оксид алюминия в колонке используют однократно. Приготовленную колонку устанавливают в штативе, а ее содержимое с помощью пипетки смачивают 3-5 см<sup>3</sup> гексана.

Под носик колонки ставят взвешенный на аналитических весах пустой стаканчик ёмкостью 50 см<sup>3</sup>. В таком виде колонка считается готовой к работе.

## 9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Экстракты фильтруют в коническую колбу через фильтр «красная лента». Остаток почвы в колбе, где проводилась экстракция, промывают 5 см<sup>3</sup> хлороформа.

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

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

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

## 10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

где  $A$  - найденное количество нефтепродуктов, мг,

$B$  - навеска почвы, взятой для анализа, г

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

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие

$$|X_1 - X_2| \leq \gamma (X_1 + X_2)/200 \quad (1)$$

где  $\gamma$  - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 2

Таблица 2

### Значения предела повторяемости при вероятности $P=0,95$

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

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



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

Таблица 3

### Значения предела воспроизводимости при вероятности $P=0,95$

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

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

## 11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

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

где  $\Delta$  - показатель точности методики

Значение  $\Delta$  рассчитывают по формуле:  $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_{cp}$ . Значение  $\delta$  приведено в таблице 1

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

$X_{cp}$  - результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики,

$\pm \Delta_n$  - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа

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

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

## **12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ**

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает

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

### **Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок**

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

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

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = | X'_{cp} - X_{cp} - C_d |$$

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

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

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{n, X'_{cp}}^2 + \Delta_{n, X_{cp}}^2},$$

где  $\Delta_{n, X'_{cp}}$ ,  $\Delta_{n, X_{cp}}$  – значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации никеля в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия

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

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 КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

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

620219, Екатеринбург,  
ГСП-824,  
ул. Космонавтов, 4, каб. 224

Факс: (3432) 502-117  
Телефон: (3432) 502-295  
E-mail: [remova@umim.ru](mailto:remova@umim.ru)

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

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

Факс: (3432) 502-117  
Рисун: (3432) 502-295  
E-mail: [remova@umim.ru](mailto:remova@umim.ru)

## СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.03.01.045 / 2004 CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почвы гравиметрическим методом,

разработанная ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва),  
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

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

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

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

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_p$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0.95$ ), $\pm \delta$ , %
от 20 до 100 вкл.	19	26	52
св. 100 до 50000 вкл.	14	20	40

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

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

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

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

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства - 02 декабря 2004 г.

Зам. директора по научной работе

И.Е. Добровинский

