

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ЭКОЛОГИИ**

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Председателя

Государственного комитета РФ

по охране окружающей среды

А. А. Соловьянов



Соловьянов _____ 1998 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 ÷ 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 рН 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 морины 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), σ_r , %	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

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 бериллия 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 бериллия в анализируемых пробах.

- Стандартные образцы состава раствора бериллия (ГСОР) с погрешностью аттестованного значения не более 1% при $P=0,95$. Массовая концентрация бериллия 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 (NH₄)₂HPO₄, ГОСТ 3772-74.
- Аммония нитрат, ГОСТ 22867-77.
- Бериллия нитрат Be(NO₃)₂·4H₂O, ТУ 6-09-2267.
- Калия гидродифторид, ГОСТ 10067-80.
- Натрия ацетат CH₃COONa·3H₂O, ГОСТ 199-78.
- Натрия гидроксид, ГОСТ 4328-77.

- Натрия пирофосфат (дифосфат) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ГОСТ 342-77.
- Натрия сульфид $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ГОСТ 2053-77
- Титана (III) сульфат, 15% раствор, ТУ 6-09-1838.
- Трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), ГОСТ 10652-73.
- Морин (5,7,2',4'-тетрагидрооксифлавонол) $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7$, ТУ6-09-1678.
- 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 6-0-9-1678-86.

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 $(20 \pm 5)^\circ \text{C}$;

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

Атмосферное давление $(84-106)$ кПа;

Частота переменного тока (50 ± 1) Гц,

Напряжение в сети (220 ± 22) 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, донных 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 переводением его водой в колбу на 1000 см³. 20 см³ этого раствора разбавляют до 1 дм³ 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 гидроортофосфат, 10%-ный раствор.

10 г гидроортофосфата 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 пиррофосфат (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 морины 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 перевода оксида Ti (III) в оксид Ti(IV).

Осадок растворяют в воде и прибавляют аммиак до полной коагуляции осадка гидроксида. Осадок-гидроксилов отфильтровывают и промывают 2%-ным нейтральным раствором нитрата аммония до удаления сульфат-ионов. Затем фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, подсушивают, озоняют 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 см^3 раствора гидроксида титана с концентрацией 5 мг/см^3 .

Рассчитанное количество 15%-ного раствора сульфата титана (III) помещают в стакан на 400 см^3 , прибавляют немного воды, 40 см^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 см^3 , доливают водой до метки и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.2.15 Метилоранж, 0,1%-ный раствор.

$0,1\text{ г}$ метилоранжа растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.3 Приготовление градуировочных растворов

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

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО бериллия с концентрацией 1 мг/см^3 . Отбирают пипеткой $5,0\text{ см}^3$ ГСО бериллия и помещают в мерную колбу вместимостью 25 см^3 , прибавляют 15 см^3 дистиллированной воды, добавляют $2,5\text{ см}^3$ 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 цирофосфата натрия, 1 см³ раствора сульфида натрия, перемешивают и прибавляют 0,5 см³ раствор морины. Через пять минут измеряют флуоресценцию по отношению к воде. Значение флуоресценции для нулевого раствора вычитают 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 Вe мкг/25 см³.

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 контрольных измерений массовой концентрации бериллия в образце для градуировки;

C – аттестованное значение массовой концентрации бериллия 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: $\sigma_{R_x} = 0,84 \cdot \sigma_{R_c}$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_{R_c} 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 повторяют контроль ее стабильности 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, по 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 морины 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 (почва) навеску пробы предварительно обжигают в муфельной печи при температуре 500-550⁰С в течение 30-40 минут.

Если в результате длительного сплавления шлав подсок, к нему приливают серную кислоту и вновь плавят. Остывший шлав 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 см³ 15 см³ 25 см³

Раствор кипятят 1-2 минуты и охлаждают. Приливают пипеткой точно 5 см³ раствора титала с концентрацией 5 мг/см³ TiO₂, 10 см³ 10%-ного раствора фосфата аммония и 1-2 капли метилоранжа (после прибавления каждого реактива 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 смывают 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 $10,75 \text{ см}^3$ $1,25 \text{ М}$ раствора гидроксида натрия, упаривают до 15 см^3 и переливают в мерную колбу на 50 см^3 . Стенки стакана ополаскивают водой, которую сливают в ту же колбу, доливают водой до метки, перемешивают и дают отстояться. Раствор должен быть $0,25 \text{ М}$ по гидроксиду натрия.

Аликвотную часть прозрачного раствора $5-25 \text{ см}^3$ (в зависимости от предполагаемого содержания бериллия) помещают в стакан или в коническую колбу на 50 см^3 , доливают до 25 см^3 $0,25 \text{ М}$ раствором гидроксида натрия и перемешивают. Затем прибавляют пипеткой 2 см^3 насыщенного раствора дифосфата натрия, 1 см^3 10%-ного раствора сульфида натрия, перемешивают, добавляют пипеткой $0,5 \text{ см}^3$ 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 Be .

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

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание бериллия в пробе (X , мг/кг) вычисляют по формуле:

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

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

H - навеска пробы, г;

V - общий объем раствора, см³;

$V_{ал}$ - объем аликвотной 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 $P=0,95$

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

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: $X \pm \Delta$, мг/кг, $P=0,95$,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X$. Значение δ приведено в таблице 1. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности.

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

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

$\pm \Delta$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое 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_k 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

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

где $\Delta_{n,X'}$, $\Delta_{n,X}$ – 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: $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$, 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

$$K = \Delta_n$$

где $\pm \Delta_n$ – 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: $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$, 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 КОМПЕТЕНТНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ**

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

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

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

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

Деп. 224, 4, Красноармейская Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia

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

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.13.04.280 / 2004
CERTIFICATE**

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_r , %	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

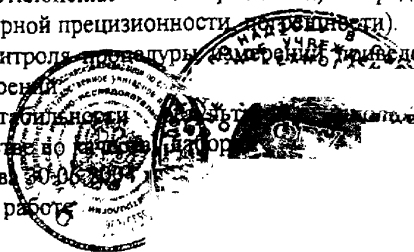
3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- 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 внутрिलाбораторной прецизионности и стабильности).

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

Процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются в Руководстве по контролю качества измерений.

4 Дата выдачи свидетельства: 30.06.2004
Зам директора по научной работе



ЭС НТИ "Техэксперт"