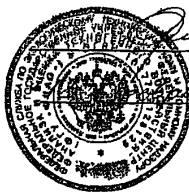


**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ,  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ**

**УТВЕРЖДАЮ**

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



*И.Л.Феофанов*  
**И.Л.Феофанов**

*\_\_\_\_\_*  
**2010 г.**

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ**

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ АНИОННЫХ  
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОБАХ ПОЧВ,  
ГРУНТОВ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ИЛОВ, ОТХОДОВ  
ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ  
ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**Инд Ф 16.1:2:2.2:3.66-10**

**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**

**МОСКВА**

**2010 г.**

Право тиражирования и реализации принадлежит ФГУ «ФЦАО».

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

Директор ФГУ «ФЦАО»



И.Л.Феофанов

---

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 анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, отходов производства и потребления экстракционно-фотометрическим методом.

К АПАВ относятся соли карбоновых кислот, альфосульфаты первичные и вторичные, сульфаты карбоновых кислот, их эфиры и амиды, алкилсульфонаты, фосфор- и кремнийорганические соединения анионного типа.

Диапазон измерений массовой доли АПАВ от 0,2 до 100 мг<sup>-1</sup>.

Если массовая доля АПАВ в анализируемой пробе превышает 5 мг<sup>-1</sup>, то требуется разбавление вытяжки.

Определению не мешают моноэтаноламин, оптический отбеливатель, карбоксиметилцеллюлоза, сода, силикат натрия, сульфат натрия, триполифосфат натрия, ацетон, алифатические спирты, карбоновые кислоты.

Устранение мешающего влияния хлоридов, нитратов, роданидов и белков описано в п.9.

## 1 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на образовании комплексного соединения, окрашенного в синий цвет, при взаимодействии анионоактивных веществ с метиленовым синим, который экстрагируется хлороформом. Оптическую плотность измеряют при длине волны 650 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 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.

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

Диапазон измерений (массовая доля), млн <sup>-1</sup>	Показатель повторяемости (относительное значение средне-квадратического отклонения повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное значение средне-квадратического отклонения воспроизводимости при n=1), $\sigma_R$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное значение средне-квадратического отклонения воспроизводимости при n=2), $\sigma_{R,r}$ , %	Показатель точности <sup>1</sup> (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95 и n=1), $\pm \delta$ , %	Показатель точности <sup>2</sup> (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95 и n=2), $\pm \delta_{x_p}$ , %
От 0,2 до 5 вкл.	13	17,5	15	35	30
Св. 5 до 20 вкл.	9	12,5	11	25	22
Св. 20 до 100 вкл.	7	10	8	20	16

Примечание - n - количество результатов параллельных определений, необходимых для получения окончательного результата измерений

### 3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

#### 3.1 Средства измерений, оборудование и посуда

- Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр любого типа, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны  $\lambda = 650$  нм.
- Кюветы с толщиной оптического слоя 30 мм.
- Весы лабораторные аналитические общего назначения типа ВЛР-200 по ГОСТ 24104-2001.

<sup>1</sup> Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2 и n=1.

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

- Сушильный шкаф с терморегулятором типа СНОЛ.
- Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1, 5, 10 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29227-91.
- Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74.
- Воронки В-25-38 ХС по ГОСТ 25336-82.
- Воронки делительные ВД-1-250 ХС по ГОСТ 25336-82.
- Конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336-82.
- Пробирки ПЗ-25 ХС по ГОСТ 25336.
- Стаканы Н-1 - 1000 ТХС; Н-2 - 2000 ТХС по ГОСТ 25336-82.
- Ступка фарфоровая по ГОСТ 9147-80.
- ГСО 8049-94 состава додецилсульфат натрия (молярная доля основного вещества 97-100%, относительная погрешность 0,2%).

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

2 Приборы должны быть поверены в установленные сроки.

### 3.2 Реактивы и материалы

- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198-75.
- Натрий додецилсульфат по ТУ 6-09-10-1405.
- Натрия гидроксид по ГОСТ 4328-77.
- Метиленовый синий.
- Хлороформ по ГОСТ 20015-88.
- Кислота серная по ГОСТ 4204-77.
- Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87.
- Бумага универсальная индикаторная ТУ 6-09-1181-76.
- Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678-86.

*Примечание.* 1. Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации х.ч. или чда.

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 12.1.00-76 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 12.0.00479.

4.4 Помещение лаборатории должно соответствовать пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.00-83.

4.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

#### **5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА**

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

#### **6 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ**

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ;
- 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»; ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность»; ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3.2-2003 «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» и другими нормативными документами, утверждёнными и применяемыми в установленном порядке.

При отборе проб составляется сопроводительный документ, в котором указывается:

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

## 8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

### 8.1 Подготовка прибора

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

### 8.2 Приготовление вспомогательных реактивов

#### 8.2.1 Приготовление нейтрального раствора метиленового синего

На аналитических весах взвешивают 0,35 г метиленового синего, навеску помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в темном месте до внешних изменений.

### *8.2.2 Приготовление кислотного раствора метиленового синего*

На аналитических весах взвешивают 0,35 г метиленового синего, навеску помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, растворяют в 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, добавляют 6,5 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в темном месте до внешних изменений.

### *8.2.3 Приготовление фосфатного буферного раствора (рН=10)*

На аналитических весах взвешивают 16,3308 г калия фосфорнокислого однозамещенного и растворяют в 1200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

На аналитических весах взвешивают 5,04 г гидроксида натрия, растворяют в 630 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Растворы хранят в темной склянке до внешних изменений, но не более 2-х месяцев.

Оба раствора смешивают в равных объемах непосредственно перед анализом.

## **8.3 Приготовление градуировочных растворов АПАВ**

### *8.3.1 Приготовление основного раствора АПАВ с концентрацией 500 мкг/см<sup>3</sup>*

На аналитических весах взвешивают 0,500 г натрия додецилсульфата. Навеску помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, растворяют в дистиллированной воде, добавляют 1 см<sup>3</sup> хлороформа. Объем раствора доводят до 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной водой.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 500 мкг додецилсульфата натрия.

Раствор хранят при температуре 3-5°С в течение месяца в склянке с притертой пробкой.

### *8.3.2 Приготовление рабочего раствора АПАВ с концентрацией 1,0 мкг/см<sup>3</sup>*

Пипеткой вместимостью 1 см<sup>3</sup> отбирают 1 см<sup>3</sup> основного раствора АПАВ, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> и доводят дистиллированной водой до метки.



1 см<sup>3</sup> раствора содержит 1 мкг додецилсульфата натрия.  
 Раствор готовят непосредственно перед анализом.

#### 8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки определяемых компонентов с содержанием додецилсульфата натрия 1,0 - 25 мкг/100 см<sup>3</sup>. Условия анализа, его проведение должны соответствовать пунктам 6, 9.

Состав и количество образцов для градуировки для построения градуировочных кривых приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления для образцов градуировки не превышает 2,8%.

**Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки**

Номер образца	Объем рабочего градуировочного раствора с С=1 мкг/см <sup>3</sup> , помещаемый в мерную колбу вместимостью 100 см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	Содержание додецилсульфата натрия, мкг/100 см <sup>3</sup>
1	0,0	0,00
2	1,0	1,00
3	2,0	2,00
4	5,0	5,00
5	10,0	10,0
6	15,0	15,0
7	20,0	20,0

Объем растворов доводят в мерной колбе до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой и анализируют в условиях анализа проб.

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

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – концентрацию АПАВ в мкг/100 см<sup>3</sup> раствора.

### 8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при смене партий основных реактивов, после поверки или ремонта прибора, но не реже одного раза в квартал. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении следующего условия:

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

где  $X$  - результат контрольного измерения содержания АПАВ в образце для градуировки;

$C$  - аттестованное значение массовой концентрации АПАВ в образце для градуировки;

$\sigma_R$  – среднее квадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

*Примечание.* Допустимо среднее квадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:  $\sigma_{R_1} = 0,84 \sigma_R$ , 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, %.

Точная масса навески абсолютно сухой пробы почвы (г) рассчитывается по формуле:

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

где  $K$  – коэффициент пересчета (4).

## 9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Навеску пробы от 1 до 5 г в зависимости от содержания АПАВ помещают в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. В колбу приливают 25 см<sup>3</sup> 70% этилового спирта, нагретого до кипения, и смесь перемешивают 3 минуты.

Экстракт фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, объем фильтрата доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Для устранения мешающего влияния хлоридов, нитратов, роданидов и белков хлороформный экстракт промывают кислым раствором метилового синего; сульфиды, полисульфиды и тиосульфаты окисляют добавлением 10,0 см<sup>3</sup> фосфатного буферного раствора, 2,0 см<sup>3</sup> раствора перекиси водорода с массовой долей 20 % и выдерживанием пробы в течение 5 минут.

Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> фосфорного буферного раствора, 5 см<sup>3</sup> водного раствора метилового синего, перемешивают и оставляют на 15 мин. Затем добавляют 8 см<sup>3</sup> хлороформа и воронку интенсивно встряхивают 1 мин. После расслоения жидкостей хлороформовый слой переносят в другую делительную воронку, содержащую 110 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 5 см<sup>3</sup> кислотного раствора метилового синего. Смесь встряхивают 1 мин и оставляют до расслоения жидкости. В первую воронку добавляют 5 см<sup>3</sup> хлороформа, взбалтывают в течение 1 мин и хлороформный экстракт также сливают во вторую делительную воронку. Третью экстракцию проводят аналогичным способом с 4 см<sup>3</sup> хлороформа. Затем содержимое второй воронки встряхивают в течение 1 мин и оставляют до расслоения жидкостей. Экстракт сливают в пробирку с притертой пробкой через воронку с кусочком ваты для отделения мути и измеряют оптическую плотность при длине волны  $\lambda=650$  нм в кюветах с толщиной слоя 30 мм по отношению к хлороформу. Измеряют оптическую плотность контрольной пробы, не содержащей АПАВ, и вычитают из полученного значения оптической плотности пробы.

Содержание АПАВ находят по градуировочному графику.

## 10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Массовую долю анионных поверхностно-активных веществ  $X$  (млн<sup>-1</sup>) вычисляют по формуле:

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

где  $C$  – содержание АПАВ, найденное по градуировочному графику, мкг;  
 $m_{\text{абс.сух}}$  – навеска анализируемой пробы, рассчитанная по формуле (5), г;

$K$  – коэффициент разбавления вытяжки.

## 11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

$X$  – единичный результат измерения, млн<sup>-1</sup>;

$\Delta$  – показатель точности методики, млн<sup>-1</sup>.

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

11.2  $X_{\text{ср}} \pm \Delta_x$ ,  $P=0,95$ , где

$X_{\text{ср}}$  – среднее (среднее арифметическое или медиана) результатов параллельных определений, млн<sup>-1</sup>;

$\Delta_x$  – показатель точности методики, млн<sup>-1</sup>.

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

11.3 Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$X \pm \Delta$ ,  $P=0,95$ , 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 анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

## 12 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

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

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (7)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{cp}, \quad (8)$$

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

При невыполнении условия (8) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений, и установления окончательного результата согласно раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

12.2 При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями, не должно превышать предела воспроизводимости ( $R$ ). Значения  $R$  приведены в таблице 3.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

**Таблица 3 - Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений при вероятности  $P=0,95$**

Диапазон измерений (массовая доля), млн <sup>-1</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя параллельными результатами измерений), $r$ , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $R$ , %
От 0,2 до 5 вкл.	36	49
Св. 5 до 20 вкл.	25	35
Св. 20 до 100 вкл.	20	28

12.3 Расхождение между средними арифметическими результатами измерений, 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 4.

Таблица 4 - Значения критической разности при вероятности  $P=0,95$ 

Диапазон измерений, млн <sup>-1</sup>	Критическая разность <sup>3</sup> (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях при $n_1 = n_2 = 2$ ), $CD_{0,95}$ , %
От 0,2 до 5 вкл.	42
Св. 5 до 20 вкл.	31
Св. 20 до 100 вкл.	22
Примечание - $n_1$ - количество результатов параллельных определений, полученных в первой лаборатории; $n_2$ - количество результатов параллельных определений, полученных во второй лаборатории.	

### 13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (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).

#### 13.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа 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 вытяжку анализируемой пробы делают добавку (С) и получают результат анализа рабочей пробы с добавкой (X').

<sup>3</sup> Соответствует пределу воспроизводимости по РМГ 61-2003



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

Результат контрольной процедуры  $K_x$  рассчитывают по формуле

$$K_x = | X' - X - C_a | \quad (9)$$

где  $X'$  – результат анализа в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8), млн<sup>-1</sup>;

$X$  – результат анализа в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8), млн<sup>-1</sup>.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{n,X'}^2 + \Delta_{n,X}^2}, \quad (10)$$

где  $\Delta_{n,X'}$ ,  $\Delta_{n,X}$  – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие содержания АПАВ 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:

$$K_x \leq K \quad (11)$$

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

### 13.2 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

$$K_k = | X' - X |, \quad (12)$$

где  $X'$  – результат анализа в рабочей пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8), 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 (8), млн<sup>-1</sup>.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{x,x'}^2 + \Delta_{x,x}^2}, \quad (13)$$

где  $\Delta_{x,x'}$ ,  $\Delta_{x,x}$  – установленные в лаборатории при реализации методики значения характеристики погрешности результатов измерений массовой доли АПАВ 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:  $\Delta_x = 0,84 \cdot \Delta$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (14)$$

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению

### 13.3 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

$$K_k = | C_{cp} - C | \quad (15)$$

где  $C_{cp}$  – результат анализа массовой доли АПАВ в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8), млн<sup>-1</sup>.

$C$  – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_n \quad (16)$$

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 анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_x \leq K \quad (17)$$

При невыполнении условия (17) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (17) 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.



003229

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ  
Государственный научный метрологический центр  
ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

## СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.03.03.12 / 2010

Методика выполнения измерений массовой доли анионных поверхностно-активных

наименование измеряемой величины; объекта

веществ (АПАВ) в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, отходов

производства и потребления экстракционно-фотометрическим методом,

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

и/или работ метрологической экспертизы 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

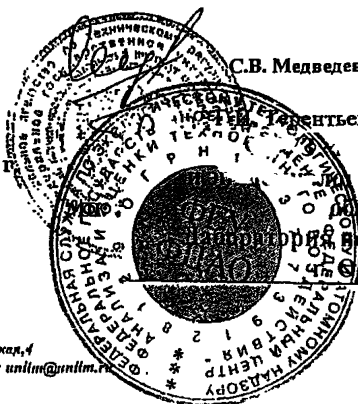
С.В. Медведеских

Зав. лабораторией

А.В. Мухоморов

Дата выдачи: 04.02.2010 г.

Срок действия: --



 **ЕТРОН**

Приложение к свидетельству № 223.1.03.03.12 / 2010  
 об аттестации методики выполнения измерений  
 массовой доли анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ)  
 в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, отходов производства  
 и потребления экстракционно-фотометрическим методом

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, (массовая доля), млн <sup>-1</sup>	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), $\sigma_R$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при $n=1$ ), $\sigma_R$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при $n=2$ ), $\sigma_R$ , %	Показатель точности <sup>1</sup> (границы относительной погрешности при вероятности $P=0.95$ и $n=1$ ), $\pm \delta$ , %	Показатель точности <sup>2</sup> (границы относительной погрешности при вероятности $P=0.95$ и $n=2$ ), $\pm \delta$ , %
От 0,2 до 5 включ.	13	17,5	15	35	30
Св. 5 до 20 включ.	9	12,5	11	25	22
Св. 20 до 100 включ.	7	10	8	20	16

Примечание -  $n$  - количество результатов параллельных определений, необходимых для получения окончательного результата измерений

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости, воспроизводимости и критической разности при вероятности  $P=0,95$

Диапазон измерений, (массовая доля), млн <sup>-1</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r$ , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $R$ , %	Критическая разность <sup>3</sup> (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях при $n_1 = n_2 = 2$ ), $CD_{0,95}$ , %
От 0,2 до 5 включ.	36	49	42
Св. 5 до 20 включ.	25	35	31
Св. 20 до 100 включ.	20	28	22

Примечание -  $n_1$  - количество результатов параллельных определений, полученных в первой лаборатории;  $n_2$  - количество результатов параллельных определений, полученных во второй лаборатории.

3 Контроль стабильности результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости и промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности, организуют и проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и РМГ 76-2004. Периодичность получения результатов контрольных процедур и формы их регистрации приводят в документах лаборатории, устанавливающих порядок и содержание работ по организации методов контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории.

Старший научный сотрудник  
 лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ»

*Почергина*

О.В.Кочергина

<sup>1</sup> Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата  $k=2$

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

<sup>3</sup> Соответствует пределу воспроизводимости по РМГ 61-2003