
МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.18.575 –
2023**

МАССОВАЯ ДОЛЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПРОБАХ ПОЧВ И ГРУНТОВ

Методика измерений методом инфракрасной спектроскопии

Обнинск
2023

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ В.Г. Булгаков (руководитель разработки), канд. физ.-мат. наук; Н.Н. Лукьянова, канд. хим. наук (ответственный исполнитель); И.В. Семенова, канд. биол. наук; Ю.А. Дородонова

3 СОГЛАСОВАН с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 24.07.2023

4 УТВЕРЖДЁН И ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 31.07.2023 № 403

5 АТТЕСТОВАНА Федеральным государственным бюджетным учреждением «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГБУ «ВНИИМС»).

Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 103-212/RA.RU.311787/2021 от 15 декабря 2021 г., регистрационный код по Федеральному реестру ФР.1.31.2021.41742

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации Росгидромета ФГБУ «НПО «Тайфун» 27.07.2023

ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА РД 52.18.575–2023

7 ВЗАМЕН РД 52.18.575–96 «Методические указания. Определение валового содержания нефтепродуктов в пробах почвы методом инфракрасной спектроскопии. Методика выполнения измерений»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2033 год

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 7 лет

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки.....	1
3 Термины и определения	3
4 Требования к показателям точности измерений	5
5 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, материалам, реактивам.....	6
5.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование	6
5.2 Реактивы и материалы.....	8
6 Метод измерений.....	8
7 Требования безопасности, охраны окружающей среды	9
8 Требования к квалификации операторов	10
9 Требования к условиям измерений.....	10
10 Подготовка к выполнению измерений	10
10.1 Отбор, транспортирование и хранение проб	10
10.2 Подготовка почвы для анализа	11
10.3 Подготовка посуды	11
10.4 Подготовка реактивов и материалов	12
10.5 Приготовление градуировочных растворов	13
10.6 Подготовка хроматографических колонок.....	14
10.7 Подготовка ИК-спектрометра к работе	14
10.8 Проведение экстракции и очистка экстракта	14
10.9 Установление градуировочной характеристики.....	16
11 Порядок выполнения измерений.....	17
12 Обработка результатов измерений.....	18
13 Оформление результатов измерений	18
14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	19
14.1 Общие положения.....	19
14.2 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля	19
14.3 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода варьирования навески	21
14.4 Алгоритм оперативного контроля повторяемости	22
15 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	23
Библиография	24

Введение

Нефть и нефтепродукты, относятся к числу наиболее распространённых в глобальном масштабе веществ, загрязняющих окружающую среду. Попадая в почву, нефть и нефтепродукты резко ухудшают её природные свойства – угнетают растительность, уничтожают микроорганизмы, снижают плодородие и т.п.).

Главный источник загрязнения почв – разливы при добыче, транспортировке, хранении нефти и продуктов её переработки. Нефтепродукты попадают в почву с выбросами нефтеперегонных и нефтехимических предприятий, загрязнёнными сточными водами. Автотранспорт также является источником загрязнения почв.

Нефть и нефтепродукты представляют собой весьма сложную, разнообразную и непостоянную по составу смесь соединений, основными химическими компонентами которых являются углеводороды. При мониторинге загрязнения условно принято считать нефтепродуктами главную и наиболее характерную часть нефти и продуктов её переработки – неполярные и малополярные углеводороды, не сорбирующиеся на оксиде алюминия.

Нормативы содержания для массовой доли нефтепродуктов в почвах не установлены. В ряде субъектов Российской Федерации действуют региональные нормативы содержания нефтепродуктов в почвах или нормативы допустимого остаточного содержания нефти и продуктов её трансформации в почвах после проведения рекультивационных работ.

При изучении загрязнения почвы могут использоваться как многокомпонентные методы анализа, ориентированные на идентификацию с количественным определением компонентов нефти, так и методы контроля суммарного содержания нефтепродуктов. Наиболее универсальным и быстрым методом суммарного определения является инфракрасная спектроскопия. Данный метод и положен в основу настоящей методики.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ ДОЛЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПРОБАХ ПОЧВ И ГРУНТОВ Методика измерений методом инфракрасной спектроскопии

Дата введения – 2024–01–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерения (далее – методика) массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов (далее – пробы) методом инфракрасной спектроскопии.

Диапазон измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах составляет от 25 до 50 000 мг·кг⁻¹ (мг/кг).

Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, выполняющих измерения в области мониторинга загрязнения почв.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы нормативные ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.004–91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.019–2017 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.021–75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 17.4.3.01–2017 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 17.4.4.02–2017 Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа

ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 4166–76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4204–77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4220–75 Реактивы. Калий двуххромовокислый. Технические условия

ГОСТ 5100–85 Сода кальцинированная техническая. Технические условия

ГОСТ 5556–2022 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия

ГОСТ 9147–80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 12071–2014 Грунты. Отбор, упаковка, транспортирование и хранение образцов

ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 27460–87 Трубки, капилляры и палочки из боросиликатного стекла 3,3. Общие технические условия

ГОСТ 29227–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29269–91 Почвы. Общие требования к проведению анализов

ГОСТ OIML R 76–1–2011 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 52361–2018 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 58144–2018 Вода дистиллированная. Технические условия

РМГ 76–2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

П р и м е ч а н и е – При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных нормативных документов:

– национальных стандартов – в информационной системе общего пользования на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году;

– рекомендаций по межгосударственной стандартизации (РМГ) – по ежегодно издаваемому указателю «Нормативные документы в области метрологии».

Если ссылочный нормативный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться заменённым (изменённым) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем руководящем документе применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 грунты: Горные породы, преимущественно рыхлые, подстилающие почву слоями, расположенными в современной коре выветривания.

3.2

единичное определение: Однократное проведение всей последовательности операций, предусмотренной методикой анализа вещества или материала объекта аналитического контроля.

[ГОСТ Р 52361–2018, статья 24]

3.3 массовая доля нефтепродуктов: Отношение суммарной массы нефтепродуктов к общей массе пробы, мг/кг.

3.4

параллельные определения: Серия единичных определений, выполненных в условиях повторяемости.

[ГОСТ Р 52361–2018, статья 25]

3.5 почва: Поверхностный слой суши, возникший в результате изменения горных пород под воздействием живых и мёртвых организмов (растительных, животных и микроорганизмов), солнечного тепла и атмосферных осадков.

3.6 проба: Часть почвы или грунта, отобранная для анализа и отражающая их химический состав.

3.7 основной градуировочный раствор: Раствор с известной массовой концентрацией нефтепродуктов, который используется для приготовления рабочих градуировочных растворов.

3.8 рабочий градуировочный раствор: Раствор с известной массовой концентрацией нефтепродуктов, который используется для установления градуировочной характеристики.

3.9 результат измерений: Значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерений.

3.10 холостая проба: Проба, проходящая все стадии анализа, что и реальная проба, но не содержащая определяемый компонент.

3.11 **экстракция:** Извлечение нефтепродуктов из пробы с помощью растворителя.

3.12 **экстракт:** Отделённая органическая фаза, обогащённая нефтепродуктами.

3.13 **элюат:** Раствор, выходящий из хроматографической колонки.

4 Требования к показателям точности измерений

4.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с принятой вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведённых в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 – Диапазоны измерения массовой доли нефтепродуктов, значения показателей правильности, повторяемости, воспроизводимости и точности методики при принятой вероятности $P=0,95$

Диапазон измерения массовой доли нефтепродуктов, млн ⁻¹ (мг/кг)	Показатель правильности (границы относительной неисключённой систематической погрешности) $\pm\delta_c, \%$	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R, \%$	Показатель точности (границы относительной погрешности) $P=0,95, \pm\delta, \%$
Вариант 1				
От 25 до 200 включ.	20	10	20	42
Св. 200 до 50 000 включ.	15	6	12	25
Вариант 2				
От 25 до 200 включ.	20	10	20	40
Св. 200 до 50 000 включ.	15	6	11	25

5 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, материалам, реактивам

5.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

5.1.1 Инфракрасный спектрометр (далее – ИК-спектрометр), обеспечивающий измерения при длине волны 3,42 мкм с кюветами длиной не менее 40 мм (концентраномер КН-1, КН-2, КН-3, ИКН-25 или аналогичный по характеристикам прибор).

5.1.2 Весы неавтоматического действия среднего (III) класса точности, с максимальной нагрузкой 200 г по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76–1, действительная цена деления (шкалы) 0,001 г или 0,01 г.

5.1.3 Шкаф сушильный электрический общелабораторного назначения с температурой нагревания от 50 °С до 200 °С.

5.1.4 Высокотемпературная (муфельная) печь любого типа, обеспечивающая температуру нагревания до 600 °С по [1].

5.1.5 Холодильник бытовой, обеспечивающий температурные режимы от минус 18 °С до 4 °С.

5.1.6 Шейкер орбитальный LOIP LS-110 по [2] или аналог.

5.1.7 Колонки хроматографические с внутренним диаметром 10 мм и длиной не менее 200 мм – 5 шт.

5.1.8 Штатив для хроматографических колонок.

5.1.9 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770 вместимостью: 25 см³ – 2 шт., 50 см³ – 10 шт., 100 см³ – 2 шт.

5.1.10 Колбы конические типа Кн исполнения 2 из термического и химически стойкого стекла по ГОСТ 25336 номинальной вместимостью 100 см³ – 5 шт.

5.1.11 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227 вместимостью: 1 см³ – 2 шт., 2 см³ – 1 шт., 5 см³ – 5 шт., 10 см³ – 2 шт., 25 см³ – 1 шт.

5.1.12 Пробирки мерные исполнения 2 по ГОСТ 1770 вместимостью: 10 см³ – 2 шт., 20 см³ – 5 шт.

5.1.13 Стаканы химические типа В исполнения 1 из термического и химически стойкого стекла по ГОСТ 25336 номинальной вместимости: 50 см³ – 5 шт., 100 см³ – 5 шт., 250 см³ – 1 шт.

5.1.14 Цилиндры мерные 2-го класса точности исполнения 1 по ГОСТ 1770 вместимостью: 25 см³ – 2 шт., 50 см³ – 2 шт.

5.1.15 Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336, диаметром 36 мм или 56 мм – 5 шт.

5.1.16 Стеклянные палочки по ГОСТ 27460 – 5 шт.

5.1.17 Сито лабораторное с размерами ячейки 1,0 мм.

5.1.18 Ступка с пестиком фарфоровые по ГОСТ 9147.

5.1.19 Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм или 250 мм по ГОСТ 25336.

5.1.20 Посуда стеклянная (в том числе из тёмного стекла) с притёртыми или пластмассовыми пробками для отбора проб и хранения растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 дм³.

5.1.21 Государственный стандартный образец состава нефтепродуктов в четырёххлористом углероде ГСО 7248–96 с абсолютной погрешностью аттестованного значения 0,2 мг/см³ при $P=0,95$.

5.1.22 Государственный стандартный образец состава почвы, загрязнённой нефтепродуктами ГСО 8678–2005 с относительной погрешностью аттестованного значения $\pm 8\%$ при $P=0,95$.

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других типов средств измерений и вспомогательного оборудования, в том числе импортного, с характеристиками не хуже чем у приведённых в 5.1 и обеспечивающих погрешность измерения, указанную в разделе 4.

5.2 Реактивы и материалы

5.2.1 Углерод четырёххлористый для экстракции из водных сред по [3] или другой марки, прозрачный в инфракрасной области спектра.

5.2.2 Натрий сернокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166, ч.

5.2.3 Кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч.

5.2.4 Оксид алюминия для хроматографии по [4], ч.

5.2.5 Сода кальцинированная техническая по ГОСТ 5100.

5.2.6 Калий двуххромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220, х.ч.

5.2.7 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

5.2.8 Фильтры обеззоленные «белая лента» диаметром 11,0 см по [5].

5.2.9 Вата медицинская (хлопковая) по ГОСТ 5556 или стекловата по ГОСТ 10146.

5.2.10 Обёрточная бумага, алюминиевая фольга или тканевый мешок.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 5.2.

6 Метод измерений

Метод измерений основан на экстракции нефтяных углеводородов из пробы четырёххлористым углеродом, хроматографическом отделении углеводородов от сопутствующих соединений других классов на колонке с оксидом алюминия и количественном их определении по интенсивности поглощения при валентных колебаниях С-Н связей метиленовых (-CH₂-) и метильных (-CH₃) групп в инфракрасной области (ИК-область) спектра на ИК-спектрометре.

Используется два варианта экстракции нефтяных углеводородов из пробы: вариант 1 – проведение экстракции и очистка экстракта методом

встряхивания; вариант 2 – проведение экстракции и очистка экстракта с использованием хроматографической колонки.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 При выполнении измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах соблюдают требования безопасности и электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.1.019.

7.2 Помещение, в котором проводят измерения, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией согласно ГОСТ 12.4.021, соответствовать требованиям пожарной безопасности согласно ГОСТ 12.1.004.

7.3 При работе с реактивами следует соблюдать необходимые меры безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами.

7.4 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

7.5 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении определений, относятся ко 2, 3, 4-му классам опасности согласно ГОСТ 12.1.007.

7.6 Все работы с четырёххлористым углеродом необходимо проводить под тягой и в перчатках, избегая попадания его на кожу.

7.7 Сливы растворителя (четырёххлористого углерода), а также неиспользованные растворы нефтепродуктов запрещается выливать в канализацию. Их собирают в специальную тару и утилизируют в соответствии с действующими правилами.

8 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим или средним профессиональным образованием, прошедших соответствующую подготовку, имеющих навыки работы в химической лаборатории и освоивших методику.

9 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С..... 22 ± 10 ;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)..... от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более.....80.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Отбор, транспортирование и хранение проб

10.1.1 Отбор проб почв для определения нефтепродуктов следует проводить в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01, ГОСТ 17.4.4.02, [6].

Отбор проб грунтов следует проводить в соответствии с ГОСТ 12071.

10.1.2 Пробу почвы или грунта упаковывают в обёрточную бумагу, алюминиевую фольгу или в тканевый мешок размером приблизительно от 20 до 30 см². Влажную почву помещают в мешок из полиэтиленовой плёнки. Масса пробы должна составлять не менее 100 г.

10.1.3 Пробы почвы хранят при температуре не более 30 °С. Срок хранения – 1 месяц.

10.2 Подготовка почвы для анализа

Перед анализом проводят предварительную обработку проб в соответствии с ГОСТ 29269. Усреднённую пробу массой 100 г высушивают при комнатной температуре, удаляют посторонние включения (корни растений, насекомых, камни, стекло), растирают в ступке и просеивают через сито с размером ячейки 1 мм. Пробы хранят в бумажных или полиэтиленовых пакетах, стеклянных банках или специальных контейнерах при комнатной температуре в течение трёх лет.

10.3 Подготовка посуды

10.3.1 Для хранения проб, растворов и реактивов, для выполнения измерений должна использоваться посуда из стекла.

Рекомендуется иметь посуду, которая используется только для определения нефтепродуктов.

10.3.2 Посуду для анализа проб и проведения измерений готовят следующим образом:

- тщательно вымыть водопроводной водой;
- замочить не менее чем на 30 мин в горячем растворе соды;
- промыть водопроводной водой;
- замочить не менее чем на 30 мин в горячем растворе хромовой смеси;
- промыть водопроводной водой;
- ополоснуть дистиллированной водой.

10.3.3 Запрещается использовать для мытья посуды все виды синтетических моющих средств.

10.3.4 Посуду для проведения измерений, за исключением мерной, сушат в сушильном шкафу при температуре (105 ± 10) °С не менее 1 часа. Подготовленную посуду хранят в защищённых от проникновения пыли местах.

10.3.5 Для проверки чистоты посуды её ополаскивают небольшими объёмами четырёххлористого углерода (от 5 до 10 см³), сливают его в кювету ИК-спектрометра и определяют содержание нефтепродуктов. Если показания ИК-спектрометра превышают значения, полученные при проверке четырёххлористого углерода по 10.4.1 более чем на 5 %, то процедуру очистки посуды повторяют.

10.4 Подготовка реактивов и материалов

10.4.1 Четырёххлористый углерод

Проверяют чистоту каждой партии четырёххлористого углерода, выполняя измерение концентрации соединений, поглощающих в ИК-области, в соответствии с инструкцией по эксплуатации ИК-спектрометра.

В случае непригодности четырёххлористого углерода к работе выполняют его очистку. С этой целью его перегоняют, собирая фракцию с температурой кипения от 76 °С до 78 °С.

10.4.2 Оксид алюминия

Оксид алюминия прокаливают в фарфоровой чашке в муфельной печи при температуре от 500 °С до 600 °С в течение 4 ч, охлаждают до температуры 100–200 °С в муфельной печи, после чего помещают в эксикатор и охлаждают до комнатной температуры. Оксид алюминия хранят в плотно закрытой стеклянной посуде при комнатной температуре. Срок хранения прокалённого оксида алюминия – 1 месяц.

10.4.3 Вата медицинская (хлопковая) или стекловата

Вату или стекловату тщательно промывают четырёххлористым углеродом. Для этого помещают вату или стекловату в стеклянную посуду, заливают четырёххлористым углеродом так, чтобы полностью их покрыть, выдерживают 1 час. Высушивают при комнатной температуре в вытяжном шкафу. Хранят в стеклянной посуде с притёртой пробкой.

10.4.4 Натрий серноокислый безводный

Перед использованием натрий серноокислый высушивают в сушильном шкафу при температуре от 105 °С до 110 °С в течение 4 ч, охлаждают. Хранят в герметично закрывающейся стеклянной посуде. Срок хранения – 1 месяц.

10.4.5 Хромовая смесь

15 г калия двухромовоокислого помещают в термостойкий стакан вместимостью 250 см³, добавляют 100 см³ дистиллированной воды, а затем при непрерывном помешивании медленно приливают 100 см³ концентрированной серной кислоты. После охлаждения переносят в толстостенную стеклянную посуду.

10.5 Приготовление градуировочных растворов

10.5.1 Основной градуировочный раствор с массовой концентрацией нефтепродуктов 1000 мг/дм³ готовят из ГСО, представляющего собой раствор смеси углеводородов в четырёххлористом углероде концентрацией 50,0 мг/см³, следующим образом:

– ампулу вскрывают, раствор из ампулы аккуратно переносят в сухую чистую пробирку;

– отбирают 1,0 см³ образца с помощью чистой сухой пипетки вместимостью 1 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Доводят объём раствора до метки четырёххлористым углеродом и перемешивают.

Основной градуировочный раствор хранят при температуре от 2 °С до 10 °С. Срок хранения раствора – не более 6 месяцев.

10.5.2 Рабочий градуировочный раствор с массовой концентрацией нефтепродуктов 100 мг/дм³ готовят из основного градуировочного раствора с массовой концентрацией нефтепродуктов 1000 мг/дм³. Для этого отбирают градуированной пипеткой вместимостью 5 см³ 5,0 см³ основного градуировочного раствора и помещают в мерную колбу вместимостью

50 см³. Доводят объём раствора до метки четырёххлористым углеродом и перемешивают.

Рабочий градуировочный раствор хранят при температуре от 2 °С до 10 °С. Срок хранения раствора – не более 2 месяцев.

10.5.3 Градуировочные растворы готовят непосредственно перед использованием путём разбавления рабочего градуировочного раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 см³ вносят пипеткой последовательно 2,5; 5,0; 10,0; 25,0 см³ рабочего раствора и доводят объёмы растворов в колбах до метки четырёххлористым углеродом. Растворы тщательно перемешивают. Массовая концентрация полученных растворов составляет 5; 10; 20; 50 мг/дм³ соответственно.

10.6 Подготовка хроматографических колонок

В нижнюю часть вымытой и высушенной хроматографической колонки помещают слой ваты или стекловаты толщиной от 2 до 3 мм. Затем в колонку засыпают от 3 до 4 г оксида алюминия, подготовленного по 10.4.2. Оксид алюминия используют в хроматографической колонке однократно.

10.7 Подготовка ИК-спектрометра к работе

Подготовку ИК-спектрометра к работе осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации.

10.8 Проведение экстракции и очистка экстракта

10.8.1 Проведение экстракции и очистка экстракта методом встряхивания (Вариант 1)

10.8.1.1 Взвешивают (10±1) г пробы, подготовленной по 10.2, и переносят её в коническую колбу вместимостью 100 см³.

10.8.1.2 В колбу с навеской пробы мерным цилиндром приливают 30,0 см³ четырёххлористого углерода. Колбу закрывают стеклянной пробкой и помещают на аппарат для встряхивания. Включают аппарат и проводят экстракцию с частотой колебания платформы (140±10) мин⁻¹ в течение 30 минут.

10.8.1.3 К экстрактам, полученным по 10.8.1.2, добавляют от 1 до 2 г оксида алюминия, оставляют на 10 мин и фильтруют через фильтр «белая лента».

10.8.1.4 Выполняют подготовку холостой пробы. Для этого в колбу с 30 см³ четырёххлористого углерода добавляют от 1 до 2 г оксида алюминия и фильтруют через фильтр «белая лента».

10.8.2 Проведение экстракции и очистка экстрактов с использованием хроматографических колонок (Вариант 2)

10.8.2.1 Оптимальные условия экстракции нефтепродуктов из пробы в хроматографической колонке приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2 – Условия проведения экстракции нефтепродуктов из пробы с использованием хроматографической колонки

Условия экстракции	Массовая доля нефтепродуктов в пробе, млн ⁻¹ (мг/кг)		
	до 1000 включ.	св. 1000 до 20000 включ.	св. 20000
Масса пробы, г	3–5	1–3	0,5–1,0
Объём четырёххлористого углерода, см ³	20	20	20–30
Масса оксида алюминия, г	3–4	3–4	3–4

10.8.2.2 В подготовленную по 10.6 хроматографическую колонку вносят навеску пробы, подготовленной по 10.2, добавляют необходимый

объём четырёххлористого углерода. Четырёххлористый углерод добавляют градуированной пипеткой вместимостью 10 см³ по 10,0 см³ по мере истечения. Элюат собирают в приёмник (стакан вместимостью 50 см³). Необходимо следить, чтобы уровень четырёххлористого углерода не опускался ниже верхнего края слоя оксида алюминия.

10.8.2.3 В каждой серии анализов выполняют подготовку холостой пробы. Для этого ставят колонку, не содержащую пробу, и пропускают такой же объём четырёххлористого углерода, как описано в 10.8.2.2.

10.9 Установление градуировочной характеристики

10.9.1 Градуировочную характеристику устанавливают в соответствии с руководством по эксплуатации ИК-спектрометра один раз в 3 мес, с использованием не менее трёх градуировочных растворов, приготовленных по 10.5.3, а также при замене ИК-спектрометра и при использовании новой партии реактивов (четырёххлористого углерода).

10.9.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят 1–2 раза в месяц (перед каждой серией измерений) по градуировочному раствору, в котором массовая доля нефтепродуктов находится в середине диапазона измерений. Градуировочную характеристику считают стабильной, если выполняется условие

$$|X_i - C| \leq K_{ГР}, \quad (1)$$

где X_i – результат контрольного измерения массовой концентрации нефтепродуктов в градуировочном растворе, мг/дм³;

C – приписанное значение массовой концентрации нефтепродуктов в градуировочном растворе, мг/дм³;

$K_{ГР}$ – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики.

Значение $K_{ГР}$ рассчитывают по формуле

$$K_{ГР} = 0,01 \cdot \delta \cdot C, \quad (2)$$

где δ – показатель точности, % (см. таблицу 1).

10.9.3 Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется, необходимо провести анализ повторно с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность. Для этого готовят новый градуировочный раствор в соответствии с 10.5.3 с таким же содержанием нефтепродуктов и проводят измерение ещё раз.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием градуировочных образцов. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Измерения массовых концентраций нефтепродуктов в экстрактах (элюатах), приготовленных по 10.8.1 и 10.8.2, проводят в соответствии с руководством по эксплуатации ИК-спектрометра.

11.2 Для каждой пробы проводят не менее трёх последовательных измерений. Для расчёта массовой концентрации нефтепродуктов берут среднее арифметическое значение измерений в экстракте (элюате).

11.3 Если оптическая плотность экстракта (элюата) и, соответственно, измеренная массовая концентрация нефтепродуктов выходят за пределы диапазона, в котором проводилась градуировка, то экстракт (элюат) разбавляют четырёххлористым углеродом и проводят измерение разбавленного экстракта (элюата). Разбавление следует проводить таким образом, чтобы массовая концентрация нефтепродуктов в экстракте (элюате) после его разбавления находилась в пределах от 30 до 100 мг/дм³.

12 Обработка результатов измерений

Массовую долю нефтепродуктов в пробах, X , млн⁻¹ (мг/кг), рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(C_{\text{пр}} - C_{\text{хол}}) \cdot V_1 \cdot n}{m}, \quad (3)$$

где $C_{\text{пр}}$ – средняя массовая концентрация нефтепродуктов в экстракте (элюате), мг/дм³;

$C_{\text{хол}}$ – средняя массовая концентрация нефтепродуктов в холостой пробе, мг/дм³;

V_1 – объём четырёххлористого углерода, взятого для экстракции нефтепродуктов из пробы, см³;

m – масса пробы, взятая на анализ, г;

n – коэффициент разбавления экстракта (элюата) при измерении.

13 Оформление результатов измерений

13.1 За результат измерений принимают результат единичного определения. Массовую долю нефтепродуктов в пробах X , млн⁻¹ (мг/кг), представляют в виде

$$X \pm \Delta (P=0,95), \quad (4)$$

где $\pm\Delta$ – абсолютное значение показателя точности методики, млн⁻¹ (мг/кг), рассчитанное по формуле

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \quad (5)$$

где δ – показатель точности, % (см. таблицу 1).

13.2 Если массовая доля нефтепродуктов в пробе ниже нижней границы диапазона измерений, производят следующую запись: «Массовая доля нефтепродуктов менее (указать значение нижней границы диапазона) млн⁻¹ (мг/кг)».

13.3 Допустимо представлять результат в виде:

$$X \pm \Delta_n \quad (P = 0,95) \text{ при условии } \Delta_n < \Delta, \quad (6)$$

где $\pm\Delta_n$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, млн^{-1} (мг/кг).

13.4 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведённым в Руководстве по качеству лаборатории.

14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

14.1 Общие положения

14.1.1 Внутренний контроль качества результатов измерений в лаборатории выполняется в соответствии с РМГ 76 и предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры;

– контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности повторяемости и погрешности.

14.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

14.2 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля

14.2.1 Образцами для контроля (ОК) служат стандартные образцы состава почвы или грунта. Для контроля погрешности проводят контрольное измерение ОК в соответствии с разделами 10 и 11.

14.2.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путём сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

14.2.3 Результат контрольной процедуры K_k , млн⁻¹ (мг/кг), рассчитывают по формуле

$$K_k = X_{OK} - B, \quad (7)$$

где X_{OK} – измеренное значение массовой доли нефтепродуктов в ОК, млн⁻¹ (мг/кг);

B – аттестованное значение массовой доли нефтепродуктов в ОК, млн⁻¹ (мг/кг).

14.2.4 Норматив контроля K , млн⁻¹ (мг/кг), рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_n, \quad (8)$$

где Δ_n – характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая значению аттестованной характеристики образца для контроля, млн⁻¹ (мг/кг).

П р и м е ч а н и е – Допустимо для расчёта норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчётным путём по формуле $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$.

14.2.5 Проводят сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля. Процедуру измерений признают удовлетворительной, если результаты контрольной процедуры удовлетворяют условию

$$K_k \leq K. \quad (9)$$

При невыполнении условия (9) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (9) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14.3 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода варьирования навески

14.3.1 Оперативный контроль погрешности проводят путём сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_K с нормативом контроля K .

14.3.2 Результат контрольной процедуры K_K , млн⁻¹ (мг/кг), рассчитывают по формуле

$$K_K = |X - X'|, \quad (10)$$

где X – результат измерения массовой доли нефтепродуктов в пробе исходной массы, млн⁻¹ (мг/кг);

X' – результат измерения массовой доли нефтепродуктов в пробе половинной массы, млн⁻¹ (мг/кг).

14.3.3 Норматив контроля погрешности K_H , млн⁻¹ (мг/кг), рассчитывают по формуле

$$K_H = \sqrt{\Delta_{лX}^2 + \Delta_{лX'}^2}, \quad (11)$$

где $\Delta_{лX}$ и $\Delta_{лX'}$ – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой доле нефтепродуктов в пробе исходной массы и в пробе половинной массы соответственно, млн⁻¹ (мг/кг).

14.3.4 Проводят сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля. Если результаты контрольной процедуры удовлетворяют условию

$$K_K \leq K_H, \quad (12)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (12) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (12) выясняют причины, приводящие

к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14.4 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

14.4.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляется для одной пробы из серии от 10 до 12 проб. Для этого проводят два контрольных определения массовой доли нефтепродуктов в одной из проб в полном соответствии с разделами 10 и 11.

14.4.2 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, проводят методом сравнения результатов двух параллельных определений. Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$\frac{2|X_1 - X_2| \cdot 100}{X_1 + X_2} \leq r, \quad (13)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных измерений массовой доли нефтепродуктов в анализируемой пробе, млн⁻¹ (мг/кг);

r – предел повторяемости, %.

Значения предела повторяемости рассчитывают по формуле

$$r = 2,77 \cdot \sigma_r, \quad (14)$$

где σ_r – показатель повторяемости в соответствии с таблицей 1, %.

14.4.3 Значения пределов повторяемости приведены в таблице 3.

14.4.4 Если условие (14) не выполняется, то выясняют причины, устраняют их и повторяют измерения в соответствии с разделами 10 и 11.

Таблица 3 – Диапазон измерения массовой доли нефтепродуктов, значения пределов повторяемости и воспроизводимости с принятой доверительной вероятностью $P=0,95$

Диапазон измерения массовой доли нефтепродуктов, млн ⁻¹ (мг/кг)	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений $r, \%$	Предел воспроизводимости для двух результатов определений $R, \%$
Вариант 1		
От 25 до 200 включ.	28	55
Св. 200 до 50 000 включ.	17	33
Вариант 2		
От 25 до 200 включ.	28	55
Св. 200 до 50 000 включ.	17	30

15 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

15.1 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят при необходимости сравнения результатов, полученных в двух лабораториях. Результаты измерений, полученные в двух разных лабораториях, считаются приемлемыми, если расхождение между ними не превышает предела воспроизводимости R . Значения пределов воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2,77 \cdot \sigma_R, \quad (15)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости в соответствии с таблицей 1, %.

15.2 Значения пределов воспроизводимости приведены в таблице 3.

Библиография

- | | | |
|-----|--|--|
| [1] | Технические условия
ТУ 79 РСФСР 337–72 | Муфельная печь |
| [2] | Технические условия
ТУ 4389-007-44330709–2010 | Лабораторные перемешивающие
устройства LOIP LS |
| [3] | Технические условия
ТУ 2631-027-4449317–98 | Тетрахлорметан (углерод
четырёххлористый) для экстракции из
водных сред химически чистый |
| [4] | Технические условия
ТУ 6-09-3916–75 | Алюминий окись для хроматографии
квалификации чистый |
| [5] | Технические условия
ТУ 6-09-1678–95 | Фильтры обеззоленные (белая,
красная, синяя ленты) |
| [6] | Руководящий документ
РД 52.18.718–2008 | Организация и порядок проведения
наблюдений за загрязнением почв
токсикантами промышленного
происхождения |

Ключевые слова: нефтепродукты, массовая доля, проба, почва, грунт, метод инфракрасной спектроскопии

Лист регистрации изменений

Поряд- ковый номер измене- ния	Номер страницы				Номер регист- рации измене- ния в ГОС, дата	Под- пись	Дата	
	изменён- ной	заменён- ной	нов- ой	аннули- рованной			внесе- ния изм.	введе- ния изм.

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
(Росстандарт)

РСТ | ВНИИМС

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы»
Регистрационный номер в реестре аккредитованных лиц № RA.RU.311787

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 103-212/RA.RU.311787/2021

Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов
наименование измеряемой величины
методом инфракрасной спектроскопии,
объект, метод
разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением
«Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун»)
(249038, Калужская область, г. Обнинск, ул. Победы, д. 4)
и регламентированная в документе: «Массовая доля нефтепродуктов в пробах
почв и грунтов. Методика измерений методом инфракрасной спектроскопии»,
утвержденном в 2021 г. и содержащем 26 стр.,
обозначение и наименование документа

аттестована в соответствии с приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 «Об утверждении Порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений, референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения», ГОСТ Р 8.563-2009 «ГСИ. Методики (методы) измерений».

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке методики измерений, исследований методики измерений
исследований методики измерений
теоретическое или экспериментальное исследование методики измерений, др. виды работ

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне настоящего свидетельства.

Первый заместитель директора по науке

Ф.В. Булыгин

Начальник отдела 103

Б.М. Пашаев

«15» декабря 2021 г.

003783

Результаты метрологической аттестации

Диапазон измерения массовой доли нефтепродуктов, млн ⁻¹ (мг/кг)	Показатель правильности (границы относительной неисключенной систематической погрешности) $\pm \delta_c, \%$	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R, \%$	Показатель точности (границы относительной погрешности) $P=0,95, \pm \delta, \%$
Вариант 1				
от 25 до 200 включ.	20	10	20	42
Св. 200 до 50 000 включ.	15	6	12	25
Вариант 2				
от 25 до 200 включ.	20	10	20	40
Св. 200 до 50 000 включ.	15	6	11	25

Начальник отдела 103

Научный сотрудник




Б.М. Пашаев

А.С. Кузнецова