ООО «НПП «Томьаналит»

УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «НПП «Томьаналит»
_____ Г.Н.Носкова
"___" _____ 200_ г.

МУ 31-18/06

(по реестру ФГУ "Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации")

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБ **ПОЧВ, ТЕПЛИЧНЫХ ГРУНТОВ, ИЛОВ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, САПРОПЕЛЕЙ, ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ**

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ **НИКЕЛЯ** И **КОБАЛЬТА** МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА АНАЛИЗАТОРАХ ТИПА **ТА**

Томск - 2006

gost.e-ecolog.ru

ФГУ "Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации"

СВИДЕТЕЛЬСТВО №31-18/06
об аттестации методики анализа

Методика выполнения измерений массовых концентраций никеля и кобальта в почвах, тепличных грунтах, сапропелях, илах, донных отложениях и твердых отходах методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА, разработанная ООО «НПП «Томьаналит», аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики, теоретического и экспериментального исследования методики.

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

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Элемент	Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_{RX}, %	Показатель правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая погрешность методики), $\pm\delta_c$, %, при P=0,95	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\pm\delta$, %, при P=0,95
Никель	От 0,2 до 200 вкл.	12	15	6	30
Кобальт	От 0,4 до 200 вкл.	12	15	6	30

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Элемент	Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), R_X, %
Никель	От 0.2 до 200 вкл.	33	42
Кобальт	От 0.4 до 200 вкл.	33	42

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль исполнителем процедуры выполнения анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

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

Процедуру контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

"29" сентября 2006г.

И.о. директора ФГУ «Томский ЦСМ», к.т.н. _____ М.М. Чухланцева

Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерений массовых концентраций водорастворимых, кислоторастворимых и подвижных форм никеля и кобальта, а также их валового содержания в почвах, тепличных грунтах, илах, донных отложениях, сапропелях и твердых отходах (промышленных и бытовых) методом инверсионной вольтамперометрии.

Химические помехи, влияющие на результаты определения никеля и кобальта, устраняются в процессе пробоподготовки. Методику применяют для измерения концентраций определяемых элементов в диапазонах, указанных в таблице 1. Если содержание элемента в анализируемой пробе выходит за верхнюю границу диапазона измерений, допускается разбавление вытяжки, приготовленной из пробы.

1 Характеристики погрешности измерений

1.1 Погрешность измерений соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1.

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

Определяемый элемент	Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_{RX}, %	Показатель правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая погрешность методики), $\pm\delta_c$, %, при P=0,95	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\pm\delta$, %, при P=0,95
Никель	От 0,2 до 200 вкл.	12	15	6	30
Кобальт	От 0,4 до 200 вкл.	12	15	6	30

1.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

2.1 Средства измерений

Анализатор вольтамперометрический ТА в комплекте с IBM-совместимым компьютером (ТА-4, ТА-Lab, ТА-Универсал производства ООО «НПП «Томьаналит»)	ТУ 4215-001-59681863-2003; ТУ 4215-001-59681863-2005; ТУ 4215-009-59681863-2010; ТУ 4215-010-59681863-2010
В комплект анализатора входят: рабочий электрод – амальгамный (используют вместо ртутного пленочного); электроды сравнения и вспомогательный – хлорсеребряные;	
стаканчики из оптически прозрачного кварца вместимостью (20-25) $см^3$	ГОСТ 19908-90
Весы лабораторные специального класса точности с наибольшим пределом допускаемой абсолютной погрешности ±0,001 г	ГОСТ OIML R 76-1-2011
Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз (0,01-1,00) $см^3$	ТУ 64-1-3329-81

и/или пипетки стеклянные вместимостью (0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0) $см^3$ 1 или 2 класса	ГОСТ 29169-91; ГОСТ 29227-91
Колбы мерные наливные вместимостью (25; 50; 100; 500; 1000) $см^3$	ГОСТ 1770-74
Стандартные образцы состава раствора ионов никеля (II)	ГСО 8001-93
Стандартные образцы состава раствора ионов кобальта (II)	ГСО 8089-94

2.2 Вспомогательные устройства

Аппарат для получения бидистиллированной воды или набор посуды для дистилляции воды (применяется для получения воды бидистиллированной путем перегонки воды дистиллированной)	ГОСТ 28165-89
Электроплитка	ГОСТ 14919-83
или плита нагревательная лабораторная серии ПЛ,	ТУ 3443–029–59681863-2015
или программируемая двухкамерная печь ПДП,	ТУ 3443-001-36304081-97; ТУ 344320-002-71721453-2004; ТУ 3443-002-36304081-2009; ТУ 3443-003-36304081-2009 ТУ 3443–032–59681863-2015
или программируемая двухсекционная плитка ПСП-2,	ТУ 344320-003-71721453-2004
или регулируемая плитка РП-1	ТУ 344320-004-71721453-2004
Муфельная печь типа ПМ-8, или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 до 600 °С с погрешностью ±25 °С,	ГОСТ 9736-91
или программируемая двухкамерная печь ПДП	ТУ 3443-001-36304081-97; ТУ 344320-002-71721453-2004; ТУ 3443-002-36304081-2009; ТУ 3443-003-36304081-2009 ТУ 3443–032–59681863-2015
Эксикатор	ГОСТ 25 336-82
Палочки стеклянные	ГОСТ 21400-75
Щипцы тигельные	ТУ 64-1.973-76
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770-74, ГОСТ 29169-91
Стаканчики из кварца вместимостью (20-25) $см^3$	ГОСТ 19908-90
и/или фарфоровые тигли	ГОСТ 9147-80
Редуктор	ГОСТ 13861-89
Манометр не менее $2,5 \cdot 10^7$ Па (250 атм.)	ГОСТ 2405-88
Шланги полиэтиленовые для подвода инертного газа к анализатору	ГОСТ 18599-2001

Допускается использовать другое оборудование и приборы, позволяющие воспроизводить метрологические характеристики, указанные в данной методике анализа.

2.3 Материалы

Бумага индикаторная универсальная фирмы «Лахема» (Чехия) или аналогичная	
Бумага фильтровальная	ГОСТ 12026-76
Азот газообразный или другой инертный газ (аргон, гелий) с содержанием кислорода не более 0,03%	ГОСТ 9293-74

2.4 Реактивы

Кислота азотная концентрированная, ос.ч.	ГОСТ 11125-84
Кислота серная концентрированная, ос.ч.	ГОСТ 14262-78
Кислота соляная концентрированная, ос.ч.	ГОСТ 14261-77
Кислота уксусная 98 %, ос.ч.	ГОСТ 19814-74
Пероксид водорода, х.ч.	ГОСТ 10929-76
или водорода перекись медицинская (30-40) %	ГОСТ 177-88

Аммиак водный 25%, ос.ч.	ГОСТ 24147-80
Аммоний хлористый, х.ч.	ГОСТ 3773-72
Спирт этиловый ректификованный технический	ГОСТ Р 55878-2013
Диметилглиоксим	ГОСТ 5828-77
Трилон Б, х.ч.	ГОСТ 10652-73
или стандарт-титр трилон Б (соль динатриевая этилендиаминтетрауксусной кислоты 2-водная)	ТУ 6-09-2540-87
Вода бидистиллированная	
или вода дистиллированная, дважды перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 3 $см^3$ 3 %-ного раствора перманганата калия на 1 $дм^3$ дистиллированной воды)	
или вода для лабораторного анализа, полученная двойной перегонкой	ГОСТ Р 52501-2005
Калия перманганат, х.ч.	ГОСТ 20490-75
Калий хлористый, х.ч.	ГОСТ 4234-77
Натрия гидрокарбонат (сода пищевая)	ГОСТ 2156-76
Ртуть металлическая марки Р-00	ГОСТ 4658-73
или ртуть одновалентная азотнокислая двухводная, х.ч.	ГОСТ 4521-78

Допускается применение других средств измерений, вспомогательного оборудования, не уступающих вышеуказанным по метрологическим и техническим характеристикам, а также реактивов, посуды и материалов, по качеству не хуже вышеуказанных.

3 Метод измерений

Методика включает в себя предварительную подготовку проб путем минерализации и последующий анализ раствора минерализованной пробы методом инверсионной вольтамперометрии.

Метод измерений основан на предварительной адсорбции диметилглиоксимата никеля(II) и диметилглиоксимата кобальта(II) на индикаторном амальгамном электроде с последующим катодным восстановлением данных комплексов.

Потенциалы максимумов регистрируемых катодных пиков (аналитических сигналов) *Ni* и *Co* соответственно равны: минус (1,1±0,1) В и минус (1,2±0,1) В.

Массовые концентрации элементов в пробе определяют по методу добавок аттестованных смесей элементов.

4 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений массовых концентраций никеля и кобальта соблюдают следующие требования:

4.1 При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными и едкими веществами по ГОСТ 12.1.005-88.

4.2 При работе с электроустройствами соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ Р 12.1.019-2009 и руководством по эксплуатации приборов.

4.3 Анализатор ТА устанавливают в вытяжном шкафу.

4.4 Требования пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91.

5 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и (или) обработке их результатов допускают лиц, владеющих техникой вольтамперометрического метода анализа и изучивших руководство по эксплуатации вольтамперометрического анализатора ТА.

6 Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

6.1 Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха от 15 до 35 °С, атмосферном давлении от 84 до 106,7 кПа и влажности воздуха не более 80 %.

6.2 Выполнение измерений проводят в условиях, рекомендуемых в руководстве по эксплуатации вольтамперометрического анализатора.

7 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовку лабораторной посуды, приготовление растворов, отбор и предварительную обработку проб, подготовку анализатора и электродов.

7.1 Подготовка лабораторной посуды

Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают раствором соды ($NaHCO_3$), затем многократно бидистиллированной водой.

Кварцевые стаканчики протирают фильтром с пищевой содой, ополаскивают водопроводной водой и бидистиллированной водой. Обрабатывают концентрированной серной кислотой ((0,1-0,2) $см^3$ или (4-6) капель), нагревают на электроплитке при температуре (300-350) °С до прекращения выделения паров кислоты. Прокаливают в муфельной печи при температуре (500-600) °С в течение (20-30) минут. Затем снова ополаскивают бидистиллированной водой. Обработку стаканчиков серной кислотой проводят не реже одного раза в две недели. Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе.

Примечание – новые кварцевые стаканчики (фарфоровые тигли) серной кислотой можно не обрабатывать.

7.2 Приготовление растворов

Основной раствор с содержанием определяемого элемента (никеля или кобальта) 1000 мг/дм^3. Используют стандартный образец состава растворов ионов никеля (II) 1,0 мг/$см^3$ (1000 мг/$дм^3$) и стандартный образец состава растворов ионов кобальта (II) 1,0 мг/$см^3$ (1000 мг/$дм^3$).

Аттестованные смеси с содержанием определяемого элемента (никеля или кобальта) 100,0; 10,0; 1,0 и 0,1 мг/дм^3. Готовят соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 $см^3$ бидистиллированной водой или в мерных пробирках вместимостью 10,0 $см^3$ или 5,0 $см^3$ согласно таблице 2. Погрешность приготовления аттестованных смесей не превышает 3 % относительных.

Таблица 2 - Приготовление аттестованных смесей

Исходный раствор для приготовления, мг/$дм^3$	Отбираемый объем, $см^3$	Объем мерной посуды, $см^3$	Концентрация приготовленной аттестованной смеси, мг/$дм^3$	Срок хранения, дней
1000	5,00	50,0	100	90
1000	1,00	10,0	100	90
1000	0,50	5,0	100	90
100	5,00	50,0	10,0	30
100	1,00	10,0	10,0	30
100	0,50	5,0	10,0	30
10,0	5,00	50,0	1,00	2
10,0	1,00	10,0	1,00	2
10,0	0,50	5,0	1,00	2
1,00	5,00	50,0	0,100	1
1,00	1,00	10,0	0,100	1
1,00	0,50	5,0	0,100	1

Калия хлорид 1 М. 7,46 г *KCl* растворяют бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100,0 $см^3$. Доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят не более 6 месяцев.

Калия перманганат 3 %. 3,00 г $KMnO_4$ растворяют бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100,0 см^3 и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят в темном месте не более 3 месяцев.

Диметилглиоксим 0,3 %. 0,3 г *диметилглиоксима* переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят объем раствора до метки этиловым спиртом. Раствор хранят в темном месте не более 6 месяцев.

Фоновый раствор (аммиачно-хлоридный раствор с pH=9,5-10). 21,36 г *аммония хлористого* растворяют в (400-500) см^3 бидистиллированной воды в колбе объемом 1000 см^3, добавляют (7-10) см^3 раствора *аммиака* 25 % и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Перед использованием проверяют pH фонового раствора. При значении pH меньше 10 (по индикаторной бумаге) добавляют по каплям раствор аммиака 25 % до значения pH=10, контролируя pH по индикаторной бумаге. Раствор устойчив в течение 3 месяцев.

Ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH=4,8. В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 отбирают 108 см^3 98 % уксусной кислоты, добавляют 800 см^3 бидистиллированной воды, перемешивают. В раствор добавляют 75,0 см^3 25 % раствора аммиака. Тщательно перемешивают содержимое колбы, охлаждают. Измеряют pH раствора. Если pH$>$ 4,8, то добавляют уксусную кислоту до pH=4,8, если pH$<$ 4,8, то добавляют раствор аммиака до pH=4,8. Доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора – две недели.

Трилон Б 0,05 М. Фиксанал 0,1 моль-эквивалент (18,6 г) разводят бидистиллированной водой в колбе объемом 1000 см^3. Хранят раствор в темном месте или в посуде из темного стекла. Срок хранения раствора не более 6 месяцев.

Трилон Б 0,001 М. 1 см^3 раствора Трилона Б 0,05 М вносят в мерную колбу вместимостью 50,0 см^3, наполовину заполненную бидистиллированной водой, доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Хранят раствор в темном месте или в посуде из темного стекла. Срок хранения раствора не более 1 месяца.

Ртуть одновалентная азотнокислая (насыщенный раствор). В бюксе растворяют соль $Hg_2(NO_3)_2$ в бидистиллированной воде при перемешивании раствора. На дне бюкса должны присутствовать кристаллы соли. Раствор хранят не более 6 месяцев.

Азотная кислота с массовой концентрацией 50%. В коническую колбу из термостойкого стекла вместимостью 1000 см^3 мерным цилиндром вносят 250 см^3 бидистиллированной воды. Затем цилиндром отбирают 700 см^3 азотной кислоты плотностью 1,42 г/см^3 и осторожно приливают ее к бидистиллированной воде, перемешивая раствор стеклянной палочкой. Доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор охлаждают до комнатной температуры. Раствор хранят не более 6 месяцев.

Азотная кислота концентрации 1 М. 62,0 см^3 азотной кислоты плотностью 1,42 г/см^3 приливают в мерную колбу из термостойкого стекла вместимостью 1000 см^3 с бидистиллированной водой (200-400 см^3), перемешивая раствор стеклянной палочкой. Доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят не более 6 месяцев.

7.3 Подготовка электродов

Хлорсеребряный электрод *(ХСЭ).* Применяют в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода.

ХСЭ представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра, помещенную в корпус с полупроницаемой пробкой, который заполнен одномолярным раствором калия хлорида. Конец серебряной проволоки имеет токовыводящий контакт для подключения к прибору.

Перед работой корпус электрода заполняют с помощью шприца или дозатора одномолярным раствором калия хлорида (при заполнении иголку шприца опускают до дна корпуса). Электрод перезаполняют новым раствором калия хлорида не реже одного раза в неделю.

ХСЭ, используемый для амальгамирования рабочего электрода, перезаполняют раствором хлорида калия каждый раз перед использованием.

Заполненные хлоридом калия ХСЭ хранят в бидистиллированной воде, незаполненные хлоридом калия хранят на воздухе (в защитных колпачках).

Примечание – Электроды сравнения и вспомогательные электроды не путать! Для удобства использования электроды сравнения (С) и вспомогательные электроды (В) можно пометить штрихом или маркером.

Рабочий амальгамный электрод *(АмЭ)*. АмЭ представляет собой полимерный стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 1,1 мм, длиной (7-8) мм. Для подготовки электрода к работе на поверхность серебра наносят тонкую пленку ртути для образования жидкой амальгамы серебра. Перед этим рабочую поверхность электрода опускают на одну-две секунды в концентрированную азотную кислоту. Хорошо промывают бидистиллированной водой и амальгамируют «механическим» или «электрохимическим» способом.

«Механический» способ амальгамирования электрода. Опускают часть рабочей поверхности электрода (1-2) мм в металлическую ртуть. Затем ртуть на электроде растирают фильтровальной бумагой для равномерного ее распределения по всей рабочей поверхности.

В случае, если на конце электрода «свисает» избыточное количество ртути в виде капли, ее удаляют влажной фильтровальной бумагой или другим незаамальгамированным рабочим электродом и повторно растирают ртуть на электроде фильтровальной бумагой.

Заамальгамированный электрод промывают бидистиллированной водой.

«Электрохимический» способ амальгамирования электрода.

1) Устанавливают в ячейку «А» анализатора ТА незаамальгамированный рабочий электрод и ХСЭ, бюкс с насыщенным раствором $Hg_2(NO_3)_2$. Данный ХСЭ используют только для нанесения пленки ртути, перед использованием его заполняют свежим одномолярным раствором калия хлорида.

2) Проводят нанесение пленки ртути при токе накопления 1,5 мА; длительности 180 секунд без перемешивания раствора. Для этого выбирают в главном меню программы пункт «Работа», в нем пункт «Подготовка электродов…» (или нажимают клавишу на клавиатуре компьютера <F3>); в открывшемся диалоговом окне «Подготовка рабочего электрода» нажимают кнопку «Начать подготовку», предварительно убедившись, что в окне выбрана ячейка «А»; выделен пункт «Ток»; установлено значение тока 1,5 мА; установлено «Время» - 180 секунд; установлена «Вибрация» - 0 (при несовпадении указанных параметров с установленными вносят соответствующие изменения).

3) Вынимают из анализатора готовый АмЭ, ополаскивают его бидистиллированной водой и протирают рабочую поверхность фильтровальной бумагой.

4) При необходимости повторяют операции по п.п. 2) и 3) для второго и третьего АмЭ.

Раствор ртути из бюкса не выливают, его используют для последующих накоплений пленки ртути. Из одного раствора ртути возможно накопление пленки не более 100 раз.

Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении незаамальгамированных участков на поверхности электрода.

Заамальгамированные электроды хранят в бидистиллированной воде, незаамальгамированные электроды хранят на воздухе (в защитных колпачках).

Перед работой (в последующие дни) рабочую поверхность АмЭ протирают фильтровальной бумагой.

7.4 Отбор проб

Отбор и хранение проб почв проводится в соответствии с требованиями к отбору проб почв при общих и локальных загрязнениях, изложенных в ГОСТ 17.4.3.01-83, ГОСТ 17.4.02-84, ГОСТ 17.1.5.01-80, ПНДФ 12.4.2.1-99, а также в «Методических указаниях по агрохимическому обследованию почв сельскохозяйственных угодий» и «Методических указаниях по проведению полевых и лабораторных исследований при контроле загрязнения окружающей среды металлами».

7.5 Приготовление вытяжек

7.5.1 Приготовление вытяжек почв, тепличных грунтов, илов, донных отложений, сапропелей

7.5.1.1 Приготовление вытяжки для определения валового содержания никеля и кобальта

(5,0±0,1) г воздушно-сухой пробы, измельченной и пропущенной через сито 2 мм, помещают в коническую колбу (или химический стакан) вместимостью (100-150) $см^3$ и заливают 25,0 $см^3$ азотной кислоты (50 %). Вращательным движением осторожно перемешивают содержимое колбы. Помещают колбу на электроплитку, доводят до кипения и кипятят на медленном огне 10 минут. Дают раствору остыть до (40-70) °С.

К пробе по каплям приливают 5,0 $см^3$ концентрированной перекиси водорода при перемешивании и вновь помещают на электроплитку, доводят до кипения и кипятят 10 минут.

После охлаждения до комнатной температуры вытяжку отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 50,0 $см^3$ через складчатый фильтр «белая лента», предварительно промытый азотной кислотой концентрации 1 моль/$дм^3$. Фильтр с осадком помещают в колбу с остатком пробы. Приливают в колбу 20,0 $см^3$ азотной кислоты концентрации 1 моль/$дм^3$. Помещают колбу на плитку, нагревают и кипятят содержимое 30 минут.

После охлаждения до комнатной температуры жидкость в колбе отфильтровывают в мерную колбу с первым фильтратом. Осадок на фильтре промывают горячей азотной кислотой концентрации 1 моль/$дм^3$ в ту же колбу с фильтратом. Фильтрат охлаждают и доводят объем фильтрата в мерной колбе до метки бидистиллированной водой.

7.5.1.2 Приготовление вытяжки для определения содержания кислоторастворимых форм никеля и кобальта

В коническую колбу (или химический стакан) вместимостью (200-300) $см^3$ вносят навеску воздушно-сухой пробы массой (5,00±0,01) г (для торфяных почв – 2,50 г). Мерным цилиндром добавляют к навеске пробы 50,0 $см^3$ азотной кислоты концентрации 1 моль/$дм^3$ (соотношение проба:кислота – 1:10, для торфяных почв – 1:20). Вращательным движением колбы осторожно смачивают и перемешивают пробу. Взбалтывают суспензию на ротаторе в течение часа или после трехминутного встряхивания настаивают в течение суток.

Колбу закрывают пробкой (если пробка резиновая, то ее необходимо обернуть полиэтиленовой пленкой). Отфильтровывают через складчатый фильтр «белая лента» (предварительно промытый азотной кислотой концентрации 1 моль/$дм^3$) на воронке в мерную колбу вместимостью 50,0 $см^3$. При фильтровании проба перемешивается и переносится на фильтр по возможности полностью. Полученный фильтрат доводят до метки бидистиллированной водой.

7.5.1.3 Приготовление вытяжки для определения содержания подвижных форм никеля и кобальта

В коническую колбу (или химический стакан) вместимостью 100 $см^3$ вносят навеску воздушно-сухой пробы (5,00±0,01) г. Мерным цилиндром приливают к пробе 50,0 $см^3$ ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH=4,8 (соотношение проба:раствор – 1:10). Вращательным движением колбы смачивают и перемешивают пробу. Закрывают колбу крышкой и выдерживают 24 часа при комнатной температуре. В течение этого времени 5-7 раз круговыми вращательными движениями перемешивают содержимое колбы.

Переносят пробу для фильтрования на воронку с бумажным складчатым фильтром «белая лента» (предварительно промытым ацетатно-буферным раствором) по возможности полностью. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 50,0 $см^3$. Полученный фильтрат доводят до метки ацетатно-аммонийным буферным раствором.

7.5.1.4 Приготовление вытяжки для определения содержания водорастворимых форм никеля и кобальта

В химический стакан (или бюкс) вместимостью 30 $см^3$ вносят навеску воздушно-сухой пробы (5,00±0,01) г. В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ отбирают мерным цилиндром 125 $см^3$ бидистиллированной воды. Приливают к пробе в стакане (бюксе) из колбы небольшое количество бидистиллированной воды (около 20 $см^3$) и перемешивают пробу с водой, встряхивая вращательными движениями стакан (бюкс).

Полученную суспензию пробы с водой сразу же переводят на воронку со складчатым фильтром «белая лента», предварительно промытым бидистиллированной водой. Добавляют бидистиллированную воду в стакан (бюкс), ополаскивая его и таким образом перенося остатки пробы на фильтр. Фильтрат собирают в чистую коническую колбу вместимостью 250 $см^3$. В процессе фильтрования постепенно добавляют в фильтруемую пробу бидистиллированную воду из конической колбы. Следят, чтобы процесс фильтрования был равномерным.

После того, как все 125 $см^3$ бидистиллированной воды будут израсходованы на фильтрование пробы, фильтр с пробой убирают, а коническую колбу с фильтратом и воронкой ставят на электроплитку и выпаривают фильтрат до объема около 20 $см^3$. Охлаждают до комнатной температуры. Воронку снимают, ополаскивают бидистиллированной водой в колбу с фильтратом. Переводят упареный фильтрат в мерную пробирку вместимостью 25,0 $см^3$. Ополаскивают колбу 2-3 раза бидистиллированной водой, переводя раствор в пробирку с фильтратом. Добавляют 2-3 капли концентрированной азотной кислоты и доводят объем раствора в пробирке до метки бидистиллированной водой.

7.5.2 Приготовление вытяжки для определения содержания водорастворимых форм никеля и кобальта в твердых отходах

Проводят из расчета 1000 $см^3$ бидистиллированной воды на 1 кг отходов.

1 кг измельченных отходов помещают в коническую колбу на 3000 $см^3$, добавляют мерным цилиндром 1000,0 $см^3$ бидистиллированной воды. Перемешивают пробу с водой, встряхивая вращательными движениями колбу. Переносят пробу для фильтрования на воронку со складчатым фильтром «белая лента», предварительно промытым бидистиллированной водой. Отфильтровывают.

Примечание - для определения форм никеля и кобальта можно использовать вытяжки, приготовленные по методике МУ 31-11/05 для определения аналогичных форм цинка, кадмия, свинца и меди.

7.6 Подготовка вытяжек к анализу

7.6.1 Обработка вытяжек при определении валового содержания и содержания кислоторастворимых форм никеля и кобальта

7.6.1.1 Вносят 1,0 $см^3$ вытяжки, приготовленной по п.7.5.1.1 (валовое содержание), или 1,0 $см^3$ вытяжки, приготовленной п.7.5.1.2 (кислоторастворимые формы), в кварцевый стаканчик (или фарфоровый тигель), отмытый по п.7.9 и проверенный на чистоту по п.7.10. Выпаривают на электроплитке или в камере выпаривания печи ПДП, постепенно повышая температуру от 150 до 250 °С. Охлаждают до комнатной температуры.

Если зола содержит угольные включения, то стаканчик выдерживают в муфеле при температуре 450 °С в течение 30 минут.

Если зола по-прежнему содержит угольные включения, то добавляют 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 0,5 $см^3$ концентрированной перекиси водорода. Выпаривают содержимое стаканчика на электроплитке или в камере выпаривания печи ПДП при температуре (160-180) °С до сухого остатка. Выдерживают стаканчик в муфеле при температуре 450 °С в течение 30 минут до получения однородной золы белого, серого или рыжеватого цвета без угольных включений. Стаканчик охлаждают до комнатной температуры.

7.6.1.2 Добавляют 0,3 $см^3$ концентрированной соляной кислоты (проверенной на чистоту!) и выпаривают до влажного осадка. Осадок растворяют в 10 $см^3$ бидистиллированной воды.

7.6.1.3 Для анализа берут аликвоту подготовленного раствора пробы объемом (0,1-0,5) $см^3$ при определении *валового* содержания и объемом (0,1-1,0) $см^3$ при определении содержания *кислоторастворимых форм* никеля и кобальта.

7.6.2 Обработка вытяжек при определении содержания подвижных форм никеля и кобальта

Минерализацию вытяжек при определении содержания подвижных форм никеля и кобальта не проводят. Для анализа берут (0,05-0,50) $см^3$ вытяжки, подготовленной по п.7.5.1.3.

7.6.3 Обработка вытяжек при определении содержания водорастворимых форм никеля и кобальта

Минерализацию вытяжек при определении содержания водорастворимых форм никеля и кобальта не проводят. Для анализа берут (0,2-2,0) $см^3$ вытяжки, подготовленной по п.7.5.1.4.

7.6.4 Обработка вытяжек при определении содержания никеля и кобальта в твердых отходах

Дополнительную обработку вытяжек при определении никеля и кобальта в промышленных и бытовых отходах не проводят. Для анализа берут (0,05-5,00) $см^3$ вытяжки промышленных отходов или (0,5-5,0) $см^3$ вытяжки бытовых отходов, подготовленных по п.7.5.2.

7.7 Контроль чистоты реактивов

Контроль чистоты реактивов проводят для каждой новой партии используемых реактивов или при сомнениях в чистоте реактивов.

Подготовку «холостой пробы» проводят аналогично пробоподготовке анализируемого объекта, включая приготовление вытяжки и ее минерализацию (если она проводится). При этом приливают соответствующие реактивы в тех же количествах и в той же последовательности в пустую, чистую колбу, стакан или стаканчик (тигель), предварительно проверенный на чистоту по п.7.10.

Проводят анализ «холостой» пробы по п.8. При этом параметры «холостой» пробы устанавливают такие же, что и параметры испытуемой пробы. Для учета чистоты реактивов из результата анализа испытуемой пробы вычитают результат анализа «холостой» пробы.

Примечание - Результаты анализа одной «холостой» пробы можно применять для однотипных проб на протяжении использования всей партии реактивов или пока не появятся сомнения, что в реактивы попала примесь никеля или кобальта. Для этого сохраняют результаты анализа «холостой» пробы в архив и для каждой испытуемой пробы пересчитывают результат контроля чистоты реактивов, подставляя в таблицу с параметрами «холостой» пробы параметры испытуемой пробы.

7.8 Подготовка анализатора

7.8.1 Подготовка анализатора ТА к выполнению измерений и порядок работы приведены в руководстве по эксплуатации данного прибора и в руководстве пользователя программного обеспечения.

Перед началом измерений настраивают программу, под управлением которой работает вольтамперометрический анализатор, на измерение концентрации определяемого элемента. Для этого выбирают и открывают необходимую методику.

Внимание! Если в программном обеспечении отсутствуют методики «Определение Ni в почве» или «Определение Co в почве», их необходимо создать и сохранить в соответствии с руководством пользователя программного обеспечения.

7.8.2 *Параметры методики «Определение Ni в почве» для измерения концентрации никеля*

Число повторов в серии: 5.

Электрохимическая ячейка: три электрода.

Режим подачи газа: инертный газ.

Инверсия кривых: включена.

Дифференцирование: отключено.

Сглаживание: отключено.

Потенциал пика определяемого элемента: Ni: минус 1.1 В.

Таблица 3 - Параметры подготовительных этапов методики «Определение Ni в почве»

	Название	Потенциал, E1 (В)	Потенциал, E2 (В)	Время, T (с)	УФО	Газ	Вибрация	Уровень вибрации
V	Подготовка*	0	нет	120		V		
V	Растворение	-1.25	нет	10		V	V	6

V	Накопление	-0.6	нет	20		V	V	6
V	Успокоение	-0.85	нет	5				

*) Этап «Подготовка» выполняется только перед регистрацией серии вольтамперограмм.

Делать обратный ход развертки: отключено.

Интегрирование: 20 мс.

Измерительный диапазон: 25 мкА.

Форма развертки: дифференциальная импульсная.

Начало развертки: минус 0.85 В.

Конец развертки: минус 1.25 В.

Скорость развертки: 60 мВ/с.

Шаг развертки: 5 мВ.

Задержка измерения: 20 мс.

Амплитуда волны: 30 мВ.

Параметры отмывки: по методике, пропуская этап «Накопление»; число повторов - 5.

Параметры подготовки (амальгамирование АмЭ): канал «А»; ток 1,5 мА; время 180 с; вибрация выключена (установлено значение «0»).

7.8.3 *Параметры методики «Определение Со в почве» для измерения концентрации кобальта*

Число повторов в серии: 5.

Электрохимическая ячейка: три электрода.

Режим подачи газа: инертный газ.

Инверсия кривых: включена.

Дифференцирование: отключено.

Сглаживание: отключено.

Потенциал пика определяемого элемента: Со: минус 1.2 В.

Таблица 4 - Параметры подготовительных этапов методики «Определение Со в почве»

	Название	Потенциал, E1 (В)	Потенциал, E2 (В)	Время, T (с)	УФО	Газ	Вибрация	Уровень вибрации
V	Подготовка*	0	нет	120		V		
V	Растворение	-1.35	нет	10		V	V	6
V	Накопление	-0.6	нет	20		V	V	6
V	Успокоение	-0.95	нет	5				

*) Этап «Подготовка» выполняется только перед регистрацией серии вольтамперограмм.

Делать обратный ход развертки: отключено.

Интегрирование: 20 мс.

Измерительный диапазон: 25 мкА.

Форма развертки: дифференциальная импульсная.

Начало развертки: минус 0.95 В.

Конец развертки: минус 1.35 В.

Скорость развертки: 60 мВ/с.

Шаг развертки: 5 мВ.

Задержка измерения: 20 мс.

Амплитуда волны: 30 мВ.

Параметры отмывки: по методике, пропуская этап «Накопление»; число повторов - 5.

Параметры подготовки (амальгамирование АмЭ): канал «А»; ток 1,5 мА; время 180 с; вибрация выключена (установлено значение «0»).

7.9 Отмывка электрохимических ячеек

Перед анализом каждой пробы проводят отмывку стаканчиков и электродов.

Предварительно осматривают рабочую поверхность АмЭ, она должна быть равномерно покрыта пленкой амальгамы серебра. В противном случае проводят подготовку АмЭ по п.7.3.

Устанавливают в анализатор трубочки для газа, подключают подачу газа к анализатору.

7.9.1 Подготовленные по п.7.3 ХСЭ, АмЭ, стаканчики с (9-11) $см^3$ бидистиллированной воды устанавливают в анализатор.

7.9.2 Открывают необходимую методику:

при определении Ni - «Определение Ni в почве»;

при определении Co - «Определение Co в почве».

7.9.3 В методике «Определение Ni в почве» или «Определение Co в почве» отключают этап «Подготовка» или устанавливают время на этапе «Подготовка» 0 секунд.

7.9.4 Нажимают кнопку «Отмывка» (при необходимости с помощью регулятора, расположенного на задней панели анализатора, устанавливают расход газа, не допускающий выплескивание раствора из ячеек). Отмывка будет проведена и закончена в автоматическом режиме. По окончании процесса отмывки выливают содержимое стаканчиков.

7.9.5 Наливают в них (9-11) $см^3$ бидистиллированной воды, помещают в анализатор и вновь нажимают кнопку «Отмывка». После окончания отмывки содержимое стаканчиков выливают.

7.10 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

Проводят после отмывки электрохимических ячеек по п.7.9 (открыта методика «Определение Ni в почве» или «Определение Co в почве», установлены электроды, трубочки для газа, подключена и отрегулирована подача газа к анализатору).

7.10.1 В стаканчики вносят 2,0 $см^3$ фонового раствора (приготовленного по п.7.2), (7-9) $см^3$ бидистиллированной воды и 0,1 $см^3$ раствора диметилглиоксима 0,3 %. Стаканчики с фоновым раствором устанавливают в анализатор.

7.10.2. После отмывки электрохимических ячеек в методике «Определение Ni в почве» или «Определение Co в почве» включают этап «Подготовка» или устанавливают время на этапе «Подготовка» 120 секунд.

7.10.3 Регистрируют две-три воспроизводимые вольтамперограммы фона при времени накопления 20 с в масштабе 50:1-100:1. Стаканчики, фоновый раствор и электроды считаются чистыми, если на вольтамперограммах отсутствует пик определяемого элемента.

7.10.4 Если не удается добиться отсутствия пиков на вольтамперограммах и пик определяемого элемента не превышает 50нА, обрабатывают полученные вольтамперограммы фона: исключают невоспроизводимые, усредняют воспроизводимые, при необходимости корректируют разметку линии остаточного тока. При расчете результатов анализа параметр «Учет фона» должен быть включен.

7.10.5 Если сразу же после проверки на чистоту планируется проверка работы электродов (не позднее, чем через (1-2) минуты) раствор из стаканчиков не выливают и сразу же приступают к проведению измерений по п.7.11.

7.11 Проверка работы электродов методом «введено-найдено»

Проверку работу электродов проводят:

а) ежедневно перед началом работы;

б) после амальгамирования АмЭ;

в) при расхождении результатов единичного анализа, полученных одновременно в ячейках анализатора, свыше допускаемого;

г) при отсутствии на вольтамперограммах пика определяемого элемента;

д) при внедрении методики анализа в лаборатории – до полного освоения процесса регистрации аналитических сигналов никеля и/или кобальта.

Проверку работы электродов проводят сразу же после выполнения операций по п.7.10, не позднее, чем через (1-2) минуты (открыта методика «Определение Ni в почве» или «Определение Co в почве», установлены электроды, трубочки для газа, подключена и отрегулирована подача газа к анализатору).

7.11.1 Устанавливают время на этапе «Подготовка» 20 с.

В кварцевые стаканчики с фоновым раствором, проверенным на чистоту по п.7.10, добавляют 0,02 $см^3$ аттестованной смеси определяемого элемента концентрации 1 $мг/дм^3$.

7.11.2 Устанавливают параметры пробы:

Вид проб: без минерализации.

Размерность: $мг/дм^3$.

Объем пробы: 1.0 $см^3$.

Проводят регистрацию двух-трех воспроизводимых вольтамперограмм пробы в масштабе 50:1-100:1.

7.11.3 После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае регистрацию повторяют.

7.11.4 Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы: усредняют и при необходимости корректируют разметку линии остаточного тока.

7.11.5 Устанавливают параметры добавки аттестованной смеси определяемого элемента: концентрация – 1 $мг/дм^3$; объем - 0,02 $см^3$.

Вносят в каждую ячейку 0,02 $см^3$ аттестованной смеси определяемого элемента концентрации 1 $мг/дм^3$ и запускают регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

7.11.6 Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы пробы с добавкой. После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае регистрацию повторяют. Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы с добавкой: усредняют и при необходимости корректируют разметку линии остаточного тока.

7.11.7 Выполняют команду «Расчет». При наличии на вольтамперограммах фона пика определяемого элемента включают «Учет фона».

Если полученные значения концентрации определяемого элемента входят в интервал (0,015-0,025) $мг/дм^3$, то электроды работают удовлетворительно.

В противном случае проверку работы электродов повторяют с новым фоновым раствором по п.п.7.11.1-7.11.7 после отмывки по п.7.9 и проверки на чистоту по п.7.10.

8 Выполнение измерений при определении массовых концентраций никеля или кобальта

Перед выполнением измерений обязательно проводят отмывку электрохимических ячеек по п.7.9 (открыта методика «Определение Ni в почве» или «Определение Co в почве», установлены электроды, трубочки для газа, подключена и отрегулирована подача газа к анализатору).

Рекомендуется одновременно проводить анализ двух параллельных и одной резервной проб.

8.1 После отмывки электрохимических ячеек в методике «Определение Ni в почве» или «Определение Co в почве» включают этап «Подготовка» или устанавливают время на этапе «Подготовка» 120 секунд.

8.2 В стаканчики вносят 2,0 $см^3$ фонового раствора (приготовленного по п.7.2), (7-9) $см^3$ бидистиллированной воды и 0,1 $см^3$ раствора диметилглиоксима 0,3 %. Стаканчики с полученным фоновым раствором устанавливают в анализатор и регистрируют две-три воспроизводимые вольтамперограммы фона при времени накопления 20 с в масштабе 50:1-100:1.

После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Усредняют воспроизводимые вольтамперограммы. При необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

8.3 Устанавливают время на этапе «Подготовка» 20 с.

8.4 В каждый стаканчик с фоновым раствором вносят аликвоту пробы, подготовленной по п.7.6, согласно таблице 5. Объем аликвоты зависит от содержания определяемого элемента в пробе, первую аликвоту делают минимальную

Внимание! В таблице 5 приведено значение массы навески (при определении валового содержания и кислоторастворимых форм никеля и кобальта), перерассчитанное на массу пробы, используемую для минерализации (т.е. уже учтено соотношение общего объема вытяжки и объема вытяжки, используемой для минерализации).

Таблица 5 - Параметры пробы при определении содержания никеля и кобальта

Определяемая форма Ni и Co	Приготовление вытяжки	Значения параметров пробы		
		V аликвоты, $см^3$	V минерализата, $см^3$	Масса навески, г
Валовое содержание	п.7.5.1.1	0,1-0,5	10	0,1
Кислоторастворимые формы	п.7.5.1.2	0,1-1,0	10	0,1
Подвижные формы	п.7.5.1.3	0,05-0,50	50	5
Водорастворимые формы	п.7.5.1.4	0,2-2,0	25	5
Водорастворимые формы в бытовых отходах	п.7.5.2	0,5-5,0	1000	1000
Водорастворимые формы в пром. отходах	п.7.5.2	0,05-5,00	1000	1000

8.5 Устанавливают значения параметров пробы: вид проб - твердые с минерализацией; размерность - мг/кг; объем аликвоты, объем минерализата, массу навески в соответствии с таблицей 5.

8.6 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы в масштабе 50:1-100:1. По величине пика определяемого элемента на первой вольтамперограмме пробы принимают решение о дальнейшей регистрации вольтамперограмм пробы:

- *если пик определяемого элемента зашкаливает в масштабе 5:1 или больше (3-3,5) мкА*, останавливают процесс регистрации на этапе «Растворение». Содержимое стаканчиков выливают, проводят отмывку по п.7.9 и повторяют операции по п.п.8.1-8.6, уменьшив аликвоту пробы в (5-10) раз;

- *если пик определяемого элемента не проявляется или не превышает пика в фоне в масштабе 100:1,* останавливают процесс регистрации на этапе «Растворение». Вносят дополнительную аликвоту пробы и проводят повторную регистрацию вольтамперограмм пробы (при этом в таблице с параметрами пробы изменяют объем аликвоты на суммарный объем ранее сделанной и повторной аликвоты);

- *если пик определяемого элемента искажен за счет увеличения наклона остаточного тока* (может быть, если в анализируемой пробе концентрация цинка превышает 100 мг/кг), останавливают процесс регистрации на этапе «Растворение». Для устранения мешающего влияния цинка в стаканчик с пробой вносят 0,02 $см^3$ 0,001 М раствора Трилона Б и проводят повторную регистрацию вольтамперограмм пробы;

- *если пик определяемого элемента проявляется в масштабе 100:1 и превышает пик в фоне, при этом его высота не превышает (3-3,5) мкА*, то процесс регистрации вольтамперограмм продолжают без остановки.

Регистрируют и обрабатывают две-три воспроизводимые вольтамперограммы пробы: исключают невоспроизводимые вольтамперограммы; усредняют воспроизводимые вольтамперограммы; проверяют правильность проведения линии остаточного тока.

8.7 Выводят на экран таблицу с рекомендуемой добавкой аттестованной смеси определяемого элемента. Вносят рекомендуемую добавку аттестованной смеси определяемого элемента в каждую ячейку.

8.8 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высота пика увеличилась менее чем на 50 %), останавливают процесс регистрации (на этапе «Растворение»). Делают еще одну добавку аттестованной смеси элемента так, чтобы пик вырос на (50-150) % и повторяют регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой. При этом исправляют в таблице параметров добавки объем (концентрацию) добавки на большую с учетом уже сделанной.

8.9 Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы с добавкой: исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы; усредняют воспроизводимые вольтамперограммы; при необходимости поправляют разметку линии остаточного тока.

8.10 Выполняют команду «Расчет». Если на вольтамперограммах фона присутствовал пик определяемого элемента, при расчете концентраций включают «Учет фона». В результате будет получено три значения содержания определяемого элемента в анализируемой пробе.

8.11 После проведения анализа стаканчики и электроды промывают по п.7.9.

9 Обработка результатов измерений

Обработку результатов измерений выполняют нижеописанным способом.

9.1 Массовая концентрация каждого элемента в анализируемой пробе вычисляется автоматически по формуле (1):

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д}{(I_2 - I_1) \cdot m} \cdot \frac{V_{мин}}{V_{ал}}, \text{ мг/кг}, \quad (1)$$

где: X_i - содержание данного элемента в анализируемой пробе, мг/кг;

$C_д$ - концентрация аттестованной смеси элемента, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_д$ - объем добавки аттестованной смеси элемента, см^3;

I_1 - величина пика элемента в анализируемой пробе, мкА;

$V_{мин}$ - объем минерализата, полученного растворением золы вытяжки в известном объеме растворителя, см^3;

$V_{ал}$ - объем аликвоты, взятый для анализа из раствора минерализата вытяжки, см^3;

I_2 - величина пика элемента в пробе с добавкой, мкА;

m - масса пробы, г, рассчитанная по формуле (2).

$$m = \frac{m_{пробы}}{V_{выт.}} \cdot V_{мин.выт}, \text{ г}, \quad (2)$$

где: $m_{пробы}$ - масса пробы, взятой для приготовления вытяжки, г;

$V_{выт.}$ - объем вытяжки, приготовленной из всей взятой массы пробы, см^3;

$V_{мин.выт.}$ - объем вытяжки, взятой для минерализации, см^3

При включенном параметре «Учет фона» при расчете концентраций из высот пиков определяемого элемента в пробе и в пробе с добавкой вычитается величина высоты пика определяемого элемента в фоне.

9.2 Получение результата анализа в условиях повторяемости

9.2.1 В ходе выполнения измерений по п.8 в трех ячейках анализатора одновременно получают три результата единичного анализа X_1, X_2 и X_3 в условиях повторяемости. За результат анализа принимают среднее значение двух результатов единичного анализа, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости. Относительное значение предела повторяемости приведено в таблице 6.

9.2.2 Рассчитывают среднее арифметическое двух результатов единичного анализа X_1 и X_2:

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \text{ мг/кг.} \quad (3)$$

Абсолютное расхождение между результатами единичных анализов $|X_1 - X_2|$ сравнивают с абсолютным значением предела повторяемости *r*. Абсолютное значение предела повторяемости *r* определяют, используя относительное значение предела повторяемости (*r*,%) из таблицы 6:

$$r = 0{,}01 \cdot (r,\%) \cdot \overline{X}, \text{ мг/кг.} \quad (4)$$

Если абсолютное расхождение между двумя результатами единичного анализа не превышает допускаемого:

$$|X_1 - X_2| \le r, \quad (5)$$

оба результата признают приемлемыми и в качестве окончательного результата указывают среднее арифметическое значение $\overline{X}$, рассчитанное по формуле (3).

Таблица 6 - Значения предела повторяемости и критического диапазона при доверительной вероятности P=0,95

Определяемый элемент	Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами единичного анализа), r, %	Относительное значение критического диапазона для трех результатов единичного анализа, $CR_{0,95(3)}$, %	Относительное значение критического диапазона для шести результатов единичного анализа $CR_{0,95(6)}$, %
Никель	От 0,2 до 200 вкл.	33	40	48
Кобальт	От 0,4 до 200 вкл.	33	40	48

9.2.3 В противном случае расчет по п.9.2.2 повторяют, используя третий результат единичного анализа и один (более близкий к нему по значению) результат единичного анализа X_1 или X_2.

9.2.4 Если каждое из абсолютных расхождений $|X_1 - X_3|$, $|X_2 - X_1|$, $|X_2 - X_3|$ превышает рассчитанный для их среднего арифметического предел повторяемости *r*, сравнивают размах между максимальным и минимальным значениями результатов единичного анализа (X_{max}–X_{min}) с абсолютным значением критического диапазона для трех результатов единичного анализа $CR_{0,95(3)}$. Абсолютное значение критического диапазона $CR_{0,95(3)}$ определяют, используя относительное значение критического диапазона для трех результатов единичного анализа: ($CR_{0,95(3)}$,%) из таблицы 6:

$$CR_{0,95(3)} = 0{,}01 \cdot (CR_{0,95(3)},\%) \cdot \overline{X}_{(3)}, \text{ мг/кг,} \quad (6)$$

где $\overline{X}_{(3)}$ - среднее арифметическое трех результатов единичного анализа, рассчитанное по формуле:

$$\overline{X}_{(3)} = \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3}, \text{ мг/кг.} \quad (7)$$

Если размах между максимальным и минимальным значениями результатов единичного анализа равен или меньше абсолютного значения критического диапазона $CR_{0,95(3)}$:

$$(X_{max} - X_{min}) \le CR_{0,95(3)}, \quad (8)$$

то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение трех результатов единичного анализа $\overline{X}_{(3)}$, рассчитанное по формуле (7).

9.2.5 Если размах между максимальным и минимальным значениями результатов единичного анализа больше значения критического диапазона $CR_{0,95(3)}$, повторяют анализ пробы. В результате получают еще три результата единичного анализа. При этом целесообразно выяснить причины появления неприемлемых результатов единичного анализа.

Сравнивают размах между максимальным и минимальным значениями из всех шести результатов единичного анализа ($X_{max(6)}$–$X_{min(6)}$) с абсолютным значением критического диапазона для шести результатов единичного анализа $CR_{0,95(6)}$. Абсолютное значение критического диапазона $CR_{0,95(6)}$ определяют, используя относительное значение критического диапазона для шести результатов единичного анализа ($CR_{0,95(6)}$,%) из таблицы 6:

$$CR_{0,95(6)} = 0{,}01 \cdot (CR_{0,95(6)},\%) \cdot \overline{X}_{(6)}, \text{ мг/кг}, \quad (9)$$

где $\overline{X}_{(6)}$ - среднее арифметическое шести результатов единичного анализа, рассчитанное по формуле:

$$\overline{X}_{(6)} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6}{6}, \text{ мг/кг}. \quad (10)$$

Если размах между максимальным и минимальным значениями шести результатов единичного анализа равен или меньше абсолютного значения критического диапазона $CR_{0,95(6)}$:

$$\left(X_{max(6)} - X_{min(6)}\right) \le CR_{0,95(6)}, \quad (11)$$

то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение шести результатов единичного анализа $\overline{X}_{(6)}$, рассчитанное по формуле (9).

9.2.6 Если размах между минимальным и максимальным значениями шести результатов единичного анализа больше значения критического диапазона $CR_{0,95(6)}$, то в качестве окончательного результата принимают медиану шести результатов единичного анализа. Для этого все шесть результатов единичного анализа располагают по возрастанию: $X_{(1)}$, $X_{(2)}$, $X_{(3)}$, $X_{(4)}$, $X_{(5)}$, $X_{(6)}$. Медиану (среднее арифметическое $X_{(3)}$ и $X_{(4)}$) рассчитывают по формуле:

$$\overline{X} = \frac{X_{(3)} + X_{(4)}}{2}, \text{ мг/кг} \quad (12)$$

и принимают в качестве окончательного результата анализа.

В этом случае рекомендуется проверить соблюдение процедуры проведения анализа и правильность работы электродов методом «введено-найдено».

9.3 Способ получения результата анализа в условиях воспроизводимости

9.3.1 Расхождение между результатами анализов, полученными в двух лабораториях, $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$, не должно превышать предела воспроизводимости. Относительное значение предела воспроизводимости приведено в таблице 7. Абсолютное значение предела воспроизводимости R определяют, используя относительное значение предела воспроизводимости (R,%) из таблицы 7:

$$R = 0{,}01 \cdot (R,\%) \cdot \overline{X}, \text{ мг/дм}^3, \quad (13)$$

где $\overline{X}$ - среднее арифметическое двух результатов анализа $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$, полученных в разных лабораториях.

Таблица 7 - Значение предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R_X, %
Никель	От 0,2 до 200 вкл.	42
Кобальт	От 0,4 до 200 вкл.	42

При выполнении условия:

$$|\overline{X}_1 - \overline{X}_2| \le R \quad (14)$$

результаты анализа считаются согласующимися и в качестве окончательного результата анализа может быть использовано их среднее арифметическое значение.

9.3.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки совместимости результатов анализа, согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

10 Оформление результатов измерений

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

$$(\overline{X} \pm \Delta),\ \text{мг/кг},\ P=0,95,$$

где $\overline{X}$ – результат анализа, полученный в соответствии с настоящей методикой;

$\pm\Delta$ - абсолютное значение показателя точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \overline{X},\ \text{мг/кг}, \qquad (15)$$

где $\pm\delta$ - относительное значение показателя точности *методики*. Значение δ приведено в таблице 1.

10.2 Результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, допускается представлять в виде:

$$(\overline{X} \pm \Delta_Л),\ \text{мг/кг},\ P=0,95,\ \text{при условии}\ \Delta_Л \le \Delta,$$

где $\pm\Delta_Л$ - абсолютное значение характеристики погрешности результатов анализа (показателя точности *результатов анализа*), рассчитанное по формуле:

$$\Delta_Л = 0,01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X},\ \text{мг/кг}, \qquad (16)$$

где $\pm\delta_Л$ – относительное значение характеристики погрешности результатов анализа (показателя точности *результатов анализа*), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Примечание – Характеристика погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории может быть установлена на основе выражения:

$$\delta_Л = 0,84 \cdot \delta,\ \% \qquad (17)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

10.3 При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов единичного анализа, использованных для расчета результата анализа;

- способ определения результата анализа: среднее арифметическое значение или медиана результатов единичного анализа.

11 Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории

11.1 Проведение контроля качества результатов анализа

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

2) контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Процедуру контроля стабильности результатов анализа проводят в соответствии с «Руководством по качеству» лаборатории.

11.2 Оперативный контроль процедуры анализа

11.2.1 Проведение оперативного контроля процедуры анализа

11.2.1.1 Оперативный контроль процедуры анализа проводят с целью проверки готовности лаборатории к проведению анализа рабочих проб или оперативной оценки качества результатов анализа каждой серии рабочих проб, полученных совместно с результатами кон-

трольных измерений. Оперативный контроль процедуры анализа проводят в следующих случаях:

- при внедрении методики;

- при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (новая партия реактивов, использование средств измерений после ремонта, новые индикаторные электроды и т.д.);

- при получении двух из трех последовательных результатов анализа рабочих проб в виде медианы.

11.2.1.2 Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_К$ с рассчитанным нормативом контроля К. Оперативный контроль процедуры анализа предусматривает проведение следующих операций:

- получение результата контрольного измерения;

- расчет результата контрольной процедуры $К_К$;

- расчет норматива контроля К;

- реализация решающего правила контроля: сравнение результата контрольной процедуры с нормативом контроля.

11.2.1.3 Оперативный контроль процедуры анализа может быть проведен по одному из алгоритмов: с использованием контрольной процедуры для контроля погрешности (КПКП) с применением образцов для контроля (ОК) или с применением метода добавок. При организации контроля исполнитель анализа в соответствии с выбранным алгоритмом проведения контрольной процедуры выбирает (при необходимости – готовит) средства контроля.

11.2.1.4 Результаты контрольных измерений, полученные при оперативном контроле процедуры анализа, проводимом с каждой серией рабочих проб, могут быть использованы при реализации любой из форм контроля стабильности результатов анализа.

11.2.2 Оперативный контроль процедуры анализа с использованием КПКП с применением ОК

11.2.2.1 В качестве ОК могут быть использованы стандартные образцы по ГОСТ 8.315-97.

Применяемые ОК должны быть адекватны анализируемым пробам (возможные различия в составах ОК и анализируемых проб не вносят в результаты анализа дополнительную статистически значимую погрешность). Погрешность аттестованного значения ОК не должна превышать одной трети от характеристики погрешности результатов анализа.

11.2.2.2 Получают результат анализа ОК в соответствии с п.п.9.2.1-9.2.2. В качестве результата контрольного измерения берут результат анализа ОК $\overline{X}$, рассчитанный по формуле (3).

Если условие (5) не выполняется, то анализ ОК повторяют, при этом результаты предыдущих единичных анализов отбрасывают. Снова получают результат анализа ОК в соответствии с п.п.9.2.1-9.2.2. Если выполняется условие (5), в качестве результата контрольного измерения берут результат анализа ОК $\overline{X}$, рассчитанный для новых результатов единичного анализа по формуле (3). При повторном превышении предела повторяемости (условие (5) вновь не выполняется), выясняют и устраняют причины появления неудовлетворительной повторяемости результатов анализа.

В качестве результата контрольного измерения может быть использовано только среднее арифметическое двух результатов единичного анализа ОК (одновременно полученных в двух разных ячейках анализатора), расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (выполняется условие (5)).

11.2.2.3 Результат контрольной K_K процедуры рассчитывают по формуле:

$$K_K = \overline{X} - C, \text{ мг/кг}, \quad (18)$$

где $\overline{X}$ - результат контрольного измерения концентрации определяемого компонента в ОК;

C – аттестованное значение концентрации определяемого компонента в ОК.

11.2.2.4 Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_{л}\text{, мг/кг,} \quad (19)$$

где $\pm\Delta_{л}$ – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая аттестованному значению ОК.

Значение $\Delta_{л}$ рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{л} = 0{,}01 \cdot \delta_{Л} \cdot C\text{, мг/кг,} \quad (20)$$

где $\pm\delta_{Л}$ – относительное значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа (см. Примечание в п.10.2).

11.2.2.5 Реализация решающего правила контроля.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$|K_{K}| \le K. \quad (21)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (21) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

11.2.3 Оперативный контроль процедуры анализа с использованием КПКП с применением метода добавок

11.2.3.1 При проведении оперативного контроля процедуры анализа с использованием КПКП с применением метода добавок средствами контроля являются рабочие пробы стабильного состава и эти же пробы с известной добавкой определяемого элемента.

Анализируемую пробу делят на две части. Одну часть оставляют без изменений, во вторую делают добавку $C_{д}$ определяемого элемента. Величина добавки должна составлять более 86 % от содержания определяемого элемента в пробе без добавки, установленного в ходе предварительного анализа рабочей пробы.

В условиях внутрилабораторной прецизионности (одни и те же реактивы, один и тот же прибор) проводят анализ пробы и пробы с введенной добавкой.

11.2.3.2 В соответствии с п.п.9.2.1-9.2.2 получают результаты контрольных измерений концентрации определяемого элемента в рабочей пробе - $\overline{X}_{п}$ и в рабочей пробе с внесенной известной добавкой определяемого элемента - $\overline{X}_{п+д}$.

Если для результатов единичных анализов пробы или пробы с добавкой не выполняется условие (5), то повторяют анализ, давший неприемлемые результаты. При повторном превышении предела повторяемости (условие (5) вновь не выполняется), выясняют и устраняют причины появления неудовлетворительной повторяемости результатов анализа.

В качестве результатов контрольных измерений в пробе и в пробе с добавкой могут быть использованы только средние арифметические двух результатов единичного анализа (одновременно полученных в двух разных ячейках анализатора), расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (условие (5)).

11.2.3.3 Результат контрольной K_{K} процедуры рассчитывают по формуле:

$$K_{K} = \overline{X}_{п+д} - \overline{X}_{п} - C_{д}\text{, мг/кг.} \quad (22)$$

11.2.3.4 Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{Л\,Xп+д,}^{\;2} + \Delta_{Л\,Xп}^{\;2}}\text{, мг/кг,} \quad (23)$$

где $\pm\Delta_{Л\,Xп+д}$ – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая содержанию определяемого компонента в пробе с добавкой, рассчитанная по формуле:

$$\Delta_{Л\,Xп+д} = 0{,}01 \cdot \delta_{Л} \cdot \overline{X}_{п+д}\text{, мг/кг,} \quad (24)$$

$\pm\Delta_{Л\,Xп}$ – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая содержанию определяемого компонента в пробе, рассчитанная по формуле:

$$\Delta_{Л\,Xn} = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X}_n \text{, мг/кг,} \quad (25)$$

$\pm\delta_Л$ – относительное значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа (см. Примечание в п.10.2).

11.2.3.5 Реализация решающего правила контроля.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$|K_K| \le K. \quad (26)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (26) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

gost.e-ecolog.ru