ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
_____ К.А. Сапрыкин
"___" _____ 2008 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ ДОЛЕЙ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ МЕТАЛЛОВ (ЦИНКА, МЕДИ, НИКЕЛЯ, МАРГАНЦА, СВИНЦА, КАДМИЯ, ХРОМА, ЖЕЛЕЗА, АЛЮМИНИЯ, ТИТАНА, КОБАЛЬТА, МЫШЬЯКА, ВАНАДИЯ) В ПОЧВАХ, ОТХОДАХ, КОМПОСТАХ, КЕКАХ, ОСАДКАХ СТОЧНЫХ ВОД АТОМНО-ЭММИСИОННЫМ МЕТОДОМ С АТОМИЗАЦИЕЙ В ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ АРГОНОВОЙ ПЛАЗМЕ

ПНД Ф 16.1:2.3:3.50-08

(ФР.1.31.2008.05186)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА

gost.e-ecolog.ru

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

Заместитель директора ФГУ«ФЦАО»

Разработчик:
МУ «Городское управление аналитического оперативного
контроля качества окружающей природной среды» (МУ «ГУАОККОПС»)
Адрес: 400001, г. Волгоград, ул. Ковровская, д. 16а
Телефон: (8442) 97-49-95

ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» Ростехнадзора (ФГУ «ФЦАО»)

Адрес: 125080, г. Москва, п/о №80, а/я 86
Телефон/факс: (495)781 64 95;781 64 96; 229 50 38
E-mail: info@fcao.ru; metod-pnd@fcao.ru
www.fcao.ru

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Настоящая методика выполнения измерений (МВИ) распространяется на различные твердые объекты (почвы, отходы, компосты, кеки, осадки сточных вод) и предназначена для определения содержания подвижных форм металлов атомно-эмиссионным методом с атомизацией в индуктивно-связанной аргоновой плазме (ИСП-АЭ).

Таблица 1 – Названия определяемых металлов и диапазоны измерений

Наименование определяемого металла	Диапазон измерений (массовая доля), мг/кг
Цинк	От 1,0 до 100 включ.
Медь	От 0,4 до 100 включ.
Никель	От 0,4 до 100 включ.
Марганец	От 5 до 100 включ.
Свинец	От 0,5 до 100 включ.
Кадмий	От 0,2 до 100 включ.
Хром	От 0,2 до 100 включ.
Железо	От 1 до 100 включ.
Алюминий	От 0,2 до 100 включ.
Титан	От 0,5 до 100 включ.
Кобальт	От 0,4 до 100 включ.
Мышьяк	От 0,5 до 100 включ.
Ванадий	От 0,5 до 100 включ.

Примечание: Если концентрация металлов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу определения, то полученный после пробоподготовки раствор разбавляют бидистиллированной водой.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 2.

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

– оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений (массовая доля), мг/кг	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспризводимости), σ_R, %
От 0,2 до 1 вкл.	30	10	15
св. 1 до 10 вкл.	25	8	12,5
св. 10 до 100 вкл.	15	5	7,5

* Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k = 2

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Сущность метода анализа подвижных форм металлов заключается в обработке проб почв ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4.8 и последующим определении металлов в полученном растворе атомно-эмиссионным методом с атомизацией в индуктивно связанной аргоновой плазме.

Метод ИСП-АЭ основан на зависимости аналитического сигнала определяемого элемента от его концентрации в растворе анализируемой пробы.

3.1 Сущность метода ИСП-АЭ

В высокочастотную индуктивно-связанную аргоновую плазму, поддерживаемую в горелке при атмосферном давлении, при помощи перистальтического насоса вводится жидкая проба в аэрозольном состоянии. За время нахождения в плазме - 2-3 миллисекунды - частицы, составляющие пробу, проходят цикл диссоциации, возбуждения, ионизации, перехода в невозбужденное состояние. Фотоны, испускаемые атомами и ионами при последнем переходе и прошедшие через входную щель, попадают через линзы на дифракционную решетку оптического прибора - многоканального полихроматора. После разложения света в спектр выделенный участок его попадает на вход фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) всех каналов полихроматора. Ток от ФЭУ усиливается, измеряется и превращается в цифровой сигнал. Сигналы хранятся в памяти микропроцессора и используются для расчетов и для контроля работы прибора.

Полихроматор имеет каналы для анализа элементов в диапазоне от 189,0 нм (As) до 766,49 нм (K). Перечень рекомендуемых длин волн приведен в таблице 3.

Таблица 3 - Перечень рекомендуемых длин волн

№ п.п	Элемент		Длина волны, нм
1	Цинк	(Zn)	213,856 (206,200)
2	Медь	(Cu)	324,754
3	Никель	(Ni)	231,604
4	Марганец	(Mn)	257,610
5	Свинец	(Pb)	220,353
6	Кадмий	(Cd)	226,502
7	Хром	(Cr)	267,716
8	Железо	(Fe)	259,940 (271,441)
9	Алюминий	(Al)	237,312 (308,215)
10	Титан	(Ti)	337,280 (334,941)
11	Кобальт	(Co)	228,616
12	Мышьяк	(As)	189,042
13	Ванадий	(V)	292,409

4 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

4.1 Средства измерений

Оптико-эмиссионный спектрометр OPTIMA 3000 SC фирмы PERKIN ELMER.

Иономер И – 120.1 или аналогичный, с такими же метрологическими и техническими характеристиками.

Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов алюминия (например, ГСО 8059-94-8061-94).

Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов кадмия (например, ГСО 6690-94, 6692-93).

Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов хрома (например, ГСО 8035-94,803-7-94).

Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов меди (например, ГСО 7998-93,8000-93).

Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов кобальта (например, ГСО 8089-94, 8091-94).

Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов свинца (например, ГСО7012-93,7014-93).

Государственные стандартные образцы состава водных растворов

ионов железа (например, ГСО 8032-94, 8034-94).

Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов марганца (например, ГСО 8056-94, 8058-94).

Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов никеля (например, ГСО 8001-93, 8003-93).

Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов цинка (например, ГСО 8053-94,8055-94).

Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов титана (IV) (например, ГСО 7205-95-7207-95).

Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов мышьяка (например, ГСО 7143-95).

Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов ванадия (например, ГСО 5218 -90).

Цилиндры мерные 1-100-2, 1-500-2, 1-1000-2 по ГОСТ 1770-74.

Колбы мерные 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74.

Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 25 $см^3$ по ГОСТ 29227-91.

Пипетки с одной отметкой 2 класса точности вместимостью 50 $см^3$ по ГОСТ 29169-91.

Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104-2001.

Стандартные образцы почвы чернозема типичного (комплект СЧТ) ГСО 2507-83, ГСО 2508-83, ГСО 2509-83.

4.2 Вспомогательные устройства

Стаканчик для взвешивания типа СВ-14/8 по ГОСТ 25336-82.

Колба КН-2-250-34 ТХС по ГОСТ 25336-82.

Фильтры бумажные обеззоленные, синяя лента по ТУ 6-09-1678-86.

Ступка и пестик фарфоровые по ГОСТ 9147-80.

Сита почвенные с сеткой 1 мм по ГОСТ 6613-86.

Чашки тефлоновые вместимостью 50-75 $см^3$.

Стаканы стеклянные вместимостью 150-250 $см^3$ по ГОСТ 25336-82.

Электроплита бытовая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

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

4.3 Реактивы

Кислота азотная ОСЧ-33-5 по ТУ-6-03-366-74.

Аммиак водный 25%; ч.д.а. по ГОСТ 3760-79.

Кислота уксусная ледяная, ч.д.а. по ГОСТ 61-75.

Стандарт-титры для приготовления буферных растворов для pH-метрии по ГОСТ 8.135-74.

Вода бидистиллированная ОСЧ-27-5 по ТУ-6-09-2502-77.

Аргон газообразный по ГОСТ 10157-79.

Азот газообразный по ГОСТ 9293-74.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76 и ПОТ Р М-004-97.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками соблюдается по ГОСТ 12.1.019-79.

5.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.4 Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности при работе со спектрометрами с индуктивно-связанной плазмой в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам. Организация обучения персонала безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004-90.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Измерения по методике должен выполнять специалист-химик, прошедший соответствующий курс подготовки по работе с атомно-эмиссионным спектрометром с индуктивно-связанной плазмой.

Пробоподготовку может осуществлять лаборант или техник, имеющий навыки работы в химической лаборатории.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях:

- Температура окружающего воздуха (20±5)°С.
- Атмосферное давление (84-106) кПа.
- Относительная влажность не более 80 % при t=25°С.
- Частота переменного тока (50±1) Гц.
- Напряжение в сети (220±22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Отбор проб

Отбор проб, хранение, транспортировка и их подготовка для анализа производится в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 28168-89 «Почвы. Отбор проб» и другими нормативными документами, правилами, инструкциями, утвержденными и применяемыми в установленном порядке, ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3.2-2003 «Отбор проб почв, грунтов, осадков биологических очистных сооружений, шламов промышленных сточных вод, донных отложений искусственно созданных водоёмов, прудов-накопителей и гидротехнических сооружений», ПНД Ф 12.4.2.1-99 «Отходы минерального происхождения. Рекомендации по отбору и подготовке проб. Общие положения» или другими нормативными документами, утверждёнными и применяемыми в установленном порядке.

При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

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

8.2 Подготовка проб к анализу

Из воздушно-сухой объединенной пробы почвы, отходов, компостов, кеков, осадков очистных сооружений, поступившей в лабораторию, необходимо тщательно удалить корни, листья, другие инородные частицы и взять методом квартования пробу массой 0,2 кг.

Отобранную пробу следует перетереть в большой фарфоровой ступке и просеять через капроновое сито с размером ячейки 1 мм. Непросеянные комочки почвы растереть и снова просеять. Из полученной пробы почвы следует взять навески на анализ.

8.2.1 Извлечение подвижных форм металлов из проб

На лабораторных весах необходимо отобрать навеску 5 г воздушно-сухой пробы с точностью до 0,01 г.

Отобранную навеску количественно перенести в полиэтиленовый флакон или стеклянный стакан, вместимостью 100 $см^3$.

Мерным цилиндром, вместимостью 50 $см^3$ следует прилить к навеске пробы 50 $см^3$ ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH 4,8 (соотношение проба/раствор = 1/10). Вращательными движениями стакана осторожно смочить и перемешать пробу.

Пробу в ацетатно-аммонийном буферном растворе следует закрыть крышкой и выдержать в течение 24 часов при комнатной температуре.

За время контакта пробы с ацетатно-аммонийным буферным раствором следует производить кратковременное перемешивание пробы (5–7 раз) круговыми движениями стакана.

Через 24 часа пробу с раствором перемешать вращательным движением склянки и профильтровать через бумажный фильтр «синяя лента» в мерную колбу, вместимостью 50 $см^3$.

Ополоснуть стакан буферным раствором, профильтровать в ту же мерную колбу и довести до 50 $см^3$ буферным раствором.

В качестве холостого раствора для ИСП-АЭ метода используют ацетатно-аммонийный буфер с pH 4.8.

8.3 Приготовление растворов

Кислоты и реактивы, используемые для приготовления градуировочных растворов и для пробоподготовки, должны быть особой чистоты (осч) или химически чистые (хч). Приготовление растворов необходимо проводить в вытяжном шкафу.

8.3.1 Приготовление раствора азотной кислоты с молярной концентрацией 0,3 моль/$дм^3$

Мерным цилиндром вместимостью 100 $см^3$ отмеряют 20 $см^3$ концентрированной азотной кислоты плотностью 1,41 г/$см^3$ и переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, в которую предварительно помещают 20 $см^3$ бидистиллированной воды. Доводят раствор бидистиллированной водой до метки. Тщательно перемешивают. Срок хранения 3 месяца.

8.3.2 Приготовление ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH 4.8

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ отбирают 108 $см^3$ ледяной уксусной кислоты и цилиндром вместимостью 1000 $см^3$ добавляют 800 $см^3$ бидистиллированной воды и тщательно перемешивают. В полученный раствор цилиндром вместимостью 100 $см^3$ добавляют 75 $см^3$ 25%-ного водного аммиака. Полученный раствор перемешивают, охлаждают до комнатной температуры и измеряют pH на иономере. При необходимости доводят раствор до pH 4,8, приливая уксусную кислоту или аммиак, в зависимости от величины pH полученного буферного раствора.

8.3.3 Приготовление основного градуировочного раствора определяемых элементов концентрацией 50 мкг/$см^3$

Основной градуировочный раствор смеси элементов готовят из соответствующих государственных стандартных образцов (ГСО) водных растворов ионов элементов в соответствии с инструкций по их применению. Поочередно из каждого стандартного образца состава водных растворов ионов элемента с массовой концентрацией 1000 мг/$дм^3$ отбирают 10,0 $см^3$ раствора, помещают в

мерную колбу вместимостью 200 $см^3$ и доводят до метки раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 0,3 моль/$дм^3$. Тщательно перемешивают.

1 $см^3$ основного градуировочного раствора содержит 50 мкг каждого элемента. Срок хранения основного градуировочного раствора не более трех месяцев.

8.3.4 Приготовление рабочих градуировочных растворов элементов

8.3.4.1 Рабочий градуировочный раствор № 1 концентрацией 10 мкг/$см^3$

20 $см^3$ основного градуировочного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем содержимого колбы до метки азотной кислотой с молярной концентрацией 0,3 моль/$дм^3$. Тщательно перемешивают.

1 $см^3$ рабочего градировочного раствора содержит по 10 мкг каждого элемента. Срок хранения не более 1 месяца.

8.3.4.2 Рабочий градуировочный раствор № 2 концентрацией 0,1 мкг/$см^3$

1 $см^3$ рабочего градуировочного раствора № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем содержимого колбы до метки азотной кислотой с молярной концентрацией 0,3 моль/$дм^3$. Тщательно перемешивают.

1 $см^3$ рабочего градуировочного раствора содержит 0,1 мкг каждого элемента. Срок хранения не более 1 месяца.

8.3.5 Приготовление градуировочных растворов элементов

Градуировочные растворы готовят из рабочих градуировочных растворов № 1 и № 2, а также из основного градуировочного раствора непосредственно перед началом измерений и используют в течение одного рабочего дня. Готовят холостой раствор и, по крайней мере, три точки градуировочной кривой.

Для приготовления градуировочных растворов в мерные колбы отбирают, в соответствии с требованиями таблицы 4, аликвоты рабочих градуировочных растворов № 1, № 2 или основного градуировочного раствора, доводят до метки ацетатно-аммонийным буфером pH 4,8. Тщательно перемешивают.

Таблица 4- Приготовление градуировочных растворов

№ градуировочного раствора	Наименование элементов в растворах	Массовая концентрация элементов в основном или рабочем градуировочном растворе, мкг/дм^3	Объем отбираемой аликвоты основного или рабочего градуировочного раствора, см^3	Объем мерной колбы, используемой для приготовления градуировочных растворов, см^3	Массовая концентрация элементов в полученных градуировочных растворах, мкг/дм^3
1	Zn, Cu, Ni, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Fe, Al, Ti, As, V.	100	10,0	100	10,0
2	Zn, Cu, Ni, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Fe, Al, Ti, As, V.	10000	0,5	100	50,0
3	Zn, Cu, Ni, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Fe, Al, Ti, As, V.	10000	5,0	100	500
4	Zn, Cu, Ni, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Fe, Al, Ti, As, V.	10000	10,0	100	1000
5	Zn, Cu, Ni, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Fe, Al, Ti, As, V.	50000	10,0	100	5000
6	Zn, Cu, Ni, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Fe, Al, Ti, As, V.	50000	20,0	100	10000

8.4 Подготовка оптико-эмиссионного спектрометра

Для выполнения измерений устанавливают следующий режим плазменной системы прибора:

Мощность ВЧ - генератора, Вт	- 1300
Частота генератора, МГц	- 40
Поток плазмы (аргон), л/мин	- 15,0
Поток распылителя (аргон), л/мин	- 0,8
Скорость подачи пробы, мл/мин	- 1,0

Прибор выдерживается во включенном состоянии в течение 30 минут с целью стабилизации режима работы.

8.5 Определение градуировочных зависимостей

Для определения градуировочных зависимостей по всем определяемым элементам, измеряют не менее двух раз аналитический сигнал холостой пробы, и затем каждый градуировочный раствор элементов, приготовленных по пункту 8.3.5 в порядке возрастания массовых концентраций определяемых элементов. Проводят проверку приемлемости по 8.6.

Определение градуировочных зависимостей, обработка и хранение результатов градуировки проводится с использованием стандартного программного обеспечения, входящего в комплект приборов. Контроль градуировочных характеристик осуществляется через каждые 15 анализируемых проб. При смене реактивов, длительном перерыве работы прибора, отрицательных результатах контроля градуировочных характеристик осуществляется повторное определение градуировочных зависимостей.

8.6 Проверка приемлемости аналитических сигналов спектрометра.

Проверку проводят при проведении градуировки, при анализе, при периодическом контроле стабильности градуировочной характеристики. Результат проверки признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{|A_1 - A_2|}{A_{ср}} \times 100 \le K_в \qquad (1)$$

где $K_в$ – норматив контроля, (для P=0,95), Кв = 10 %;

A_1 и A_2 – размах двух выходных сигналов прибора;

$A_{ср}$ - среднеарифметическое значение выходного сигнала прибора.

8.7 Проверка приемлемости градуировочной характеристики

Проверка приемлемости градуировочного графика проводится каждый раз перед выполнением серии измерений.

Градуировочные характеристики выражают прямой линией. Градуировочные характеристики признают приемлемыми, если коэффициент корреляции (Corr. Coeff.) составляет не менее 0,99.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Подготовленные к анализу пробы при помощи перистальтического насоса, подают в распылительную камеру спектрометра и в токе аргона, образовавшаяся аэрозоль попадает в горелку, в которой происходит ионизация атомов. Аналитические сигналы измеряются и обрабатываются при помощи стандартного программного обеспечения спектрометров. В том числе, производится коррекция фона (при возникновении матричных эффектов) и учет взаимного влияния измеряемых элементов.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Расчет содержания определяемых элементов осуществляется стандартным программным обеспечением приборов путем сравнения полученных данных по анализируемой пробе с данными градуировочных графиков, с учетом взятой на анализ навески исследуемой пробы.

Содержание анализируемых элементов в пробе в мг/кг (X) рассчитывают по формуле:

$$X = (Xp \times V) / m, \qquad (2)$$

где Xp - массовая концентрация элемента в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику; мкг/см^3;

m - масса навески, г;

V - объем анализируемого раствора, см^3 .

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений в протоколе представляют в виде:

$$(X \pm \Delta),\ мг/дм^3,\ P = 0{,}95,$$

где X – результат измерений, полученный в соответствии с настоящей методикой;

Δ – абсолютное значение показателя точности методики,

$\Delta = \delta \cdot 0{,}01 \cdot X$,

где δ – относительное значение показателя точности методики. Значение δ приведено в таблице 2.

12 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср}, \qquad (4)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 5.

При невыполнении условия (4) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений, и уста-

новления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

12.2 При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями, не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений при вероятности P=0,95

Диапазон измерений (массовая доля), мг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя параллельными результатами измерений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,2 до 1 вкл.	28	42
св. 1 до 10 вкл.	22	35
св. 10 до 100 вкл.	14	21

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

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

– оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Оперативный контроль погрешности выполняют в одной серии с КХА рабочих проб. Образцами для контроля являются реальные пробы почв, донных отложений, осадков сточных вод, отходов. Анализ выполня-

почв, донных отложений, осадков сточных вод, отходов. Анализ выполняет один аналитик в максимально стабильных условиях (с использованием одного набора мерной посуды, растворов реактивов и т. д.).

Отбирают вдвое большее количество аналитической пробы, чем это необходимо для выполнения анализа. Первую половину (2 навески) анализируют в точном соответствии с прописью МВИ и получают результат исходной рабочей пробы (Х). Оставшиеся две навески анализируют в соответствии с п.8.2.1 методики и в раствор делают добавку одного или нескольких определяемых металлов (С) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой (Х'). В качестве добавки используют ГСО или аттестованные смеси, приготовленные на основе ГСО.

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

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = | X' - X - C_д | \qquad (5)$$

где X' – результат анализа в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4) п.12.1, мг/кг;

$X_{ср}$ – результат анализа в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4) п.12.1, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2}, \qquad (6)$$

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации металлов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le К \qquad (7)$$

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.2 Оперативный контроль погрешности с использованием образцов для контроля

Образцами для контроля являются стандартные образцы состава почвы. С каждой партией проб анализируют два - три стандартных образца почвы. Образцы выбирают таким образом, чтобы по содержанию определяемых элементов они охватывали весь диапазон концентраций данной партии проб.

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_{ср} - C | \qquad (8)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4) п.12.1;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л, \qquad (9)$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, установленная в лаборатории, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (10)$$

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.03.08.39/2008

Методика выполнения измерений массовых долей подвижных форм металлов (цинка, меди, никеля, марганца, свинца, кадмия, хрома, железа, алюминия, титана, кобальта, мышьяка, ванадия) в почвах, отходах, компостах, кеках, осадках сточных вод атомно-эмиссионным методом с атомизацией в индуктивно-связанной аргоновой плазме,

наименование измеряемой величины, объекта и метода измерений

разработанная МУ «Городское управление аналитического и оперативного контроля качества окружающей природной среды» (г. Волгоград),

наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

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

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе

Зав. лабораторией

Дата выдачи: 09.07.2008 г.

Срок действия:

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

Приложение к свидетельству № 223.1.03.08.39/2008
об аттестации методики выполнения измерений массовых долей подвижных форм металлов (цинка, меди, никеля, марганца, свинца, кадмия, хрома, железа, алюминия, титана, кобальта, мышьяка, ванадия) в почвах, отходах, компостах, кеках, осадках сточных вод атомно-эмиссионным методом с атомизацией в индуктивно-связанной аргоновой плазме

1 Наименования определяемых металлов и диапазоны измерений

Наименование определяемого металла	Диапазон измерений (массовая доля), мг/кг	Наименование определяемого металла	Диапазон измерений (массовая доля), мг/кг
Цинк	От 1 до 100 включ.	Железо	От 1 до 100 включ.
Медь	От 0,4 до 100 включ.	Алюминий	От 0,2 до 100 включ.
Никель	От 0,4 до 100 включ.	Титан	От 0,5 до 100 включ.
Марганец	От 5 до 100 включ.	Кобальт	От 0,4 до 100 включ.
Свинец	От 0,5 до 100 включ.	Мышьяк	От 0,5 до 100 включ.
Кадмий	От 0,2 до 100 включ.	Ванадий	От 0,5 до 100 включ.
Хром	От 0,2 до 100 включ.		

2 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений (массовая доля), мг/кг	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R,%	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$,%
От 0,2 до 1 включ.	10	15	30
св.1 до 10 включ.	8	12,5	25
св.10 до 100 включ.	5	7,5	15

3 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений (массовая доля), мг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,2 до 1 включ.	28	42
св.1 до 10 включ.	22	35
св.10 до 100 включ.	14	21

4 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

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

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

Старший научный сотрудник лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» О.В. Кочергина

gost.e-ecolog.ru

* Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2