ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ЭКОЛОГИИ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А. А. Соловьянов
18 июня 1998 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ (ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ) МЫШЬЯКА В ТВЕРДЫХ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПО МОЛИБДЕНОВОЙ СИНИ ПОСЛЕ ЭКСТРАКЦИОННОГО ОТДЕЛЕНИЯ В ВИДЕ ЙОДИДНОГО КОМПЛЕКСА

ПНД Ф 16.1:2.2:3.14-98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Москва 1998 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику и ФГУ «ФЦАМ МПР России»

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России».

Протокол № 9 заседания НТС от 12.10.2004 г.

Директор Г.М. Цветков

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1-2002 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.13.03.278/2004 в МВИ внесены изменения *(Протокол № 9 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ МПР России» от 12.10.2004).*

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика предназначена для определения мышьяка в горных породах, рудном и нерудном минеральном сырье, продуктах его обогащения и переработки, отвалах, промышленных отходах горнодобывающего, строительного и теплоэнергетического производства; почвах, илах, донных отложениях при содержании от 10 до 20 000 мг/кг.

Если в качестве восстановителя используют сульфат гидразина, то можно определять мышьяк при его содержании от 100 до 20000 мг/кг; если используют аскорбиновую кислоту - от 10 до 100 мг/кг.

1 ПРИНЦИП МЕТОДА

Методика основана на способности мышьяка образовывать с молибдатом аммония окрашенный комплекс в слабокислой среде в присутствии восстановителя сульфата гидразина или аскорбиновой кислоты. Оптическую плотность раствора измеряют в области 650 или 840 нм.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
от 10 до 100 вкл.	21	30	60
св. 100 до 200 вкл.	18	25	50
св. 200 до 500 вкл.	13	18	36
св. 500 до 1000 вкл.	9	13	26
св. 1000 до 2000 вкл.	7	10	20
св. 2000 до 5000 вкл.	5	8	16
св. 5000 до 10000 вкл.	3	5	10
св. 10000 до 20000 вкл.	2,5	4	8

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерений, оборудование

- Спектрофотометр или фотоколориметр любого типа, предназначенный для измерений в области 640-850 нм.

- Весы лабораторные любого типа, например ВЛР-200, ГОСТ 24104-2001.

- Гири, ГОСТ 7328-2001.

- Пипетки с одной отметкой вместимостью 5, 10, 20 $см^3$, 2 класса точности, ГОСТ 29169-91.

- Пипетки градуированные вместимостью 2 $см^3$, 2 класса точности, ГОСТ 29227-91.

- Колбы мерные вместимостью 25, 100,1000 $см^3$, 2 класса точности, ГОСТ 1770-74.

- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25, 50, 500), ГОСТ 1770-74.

- Стаканы В-1-50 (300) ТХС, ГОСТ 25336-82.

- Воронки В-36-8-ХС, ГОСТ 25336-82.

- Воронки ВД-1-250 (1000) ХС, ГОСТ 25336-82.

- Конические колбы КН-250, ГОСТ 19908-90.

- Стандартные образцы состава с аттестованным содержанием мышьяка от 10 до 20000 мг/кг, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (табл.1). ГСО должны быть близкими по составу и содержанию мышьяка к анализируемым пробам.

- Стандартные образцы состава раствора (ГСОР) мышьяка с погрешностью аттестованного значения не более 1% при p=0,95. Массовая концентрация мышьяка в ГСОР должна быть не менее 0,5 мг/см^3 и не более 2 мг/см^3.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п. 3.1.

3.2 Реактивы и материалы

- Азотная кислота, ГОСТ 4461-77.
- Серная кислота, ГОСТ 4204-77.
- Соляная кислота, ГОСТ 3118-77.
- Аскорбиновая кислота, ТУ 42-26-68-89.
- Аммония молибдат, ГОСТ 3765-78.
- Гидразина сульфат, ГОСТ 5841-74.
- Калия перманганат, ГОСТ 20490-75.
- Калия сульфат, ГОСТ 4145-74.
- Калий сурьмяно-виннокислый, ТУ 6-09-803-76.
- Натрия гидроксид, ГОСТ 4328-77.
- Титана (III) хлорид, 15%-ный раствор.
- Углерод четыреххлористый, ГОСТ 20288-74.
- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.
- Фильтры обеззоленные, «белая лента», диаметром 9 см, ТУ6-09-1678-86.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже ч.д.а.

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

4.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

4.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может проводить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического и спектрофотометрического анализа, изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

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

7 ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб почвы проводят в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83; ГОСТ 17.4.4.02 -84 и ГОСТ 28168-89, донных отложений по ГОСТ 17.1.5.01-80.

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

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

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора к работе

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен.

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Серная кислота, разбавленная 1:1.

К объему дистиллированной воды приливают равный объем серной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.2 Серная кислота с молярной концентрацией 1,25 моль/дм^3.

К 930 см^3 дистиллированной воды приливают 70 см^3 серной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.3 Соляная кислота, разбавленная 3:1.

К трем объемам дистиллированной воды приливают один объем соляной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.4 Соляная кислота с молярной концентрацией 9 моль/дм^3, очищенная от мышьяка и содержащая йодид калия.

В 500 см^3 соляной кислоты, разбавленной 3:1, растворяют 10 г йодида калия, раствор переносят в делительную воронку на 1000 см^3, прибавляют 25 см^3 четыреххлористого углерода и встряхивают в течение двух минут. Органический слой сливают, раствор еще раз экстрагируют 25 см^3 четыреххлористого углерода. Органический слой отбрасывают. Реактив готовят в день применения.

8.2.5 Раствор аскорбиновой кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3.

Навеску 1,76 г аскорбиновой кислоты растворяют в 100 см^3 воды. Готовят в день применения.

8.2.6 Раствор молибдата аммония с массовой концентрацией 4% и 1%.

В 100 см^3 дистиллированной воды растворяют соответственно 4 г и 1 г молибдата аммония. Срок хранения не ограничен.

8.2.7 Раствор гидразина сульфата с массовой долей 0,15%.

В 100 см^3 дистиллированной воды растворяют 150 мг сульфата гидразина. Срок хранения 5 дней.

8.2.8 Раствор перманганата калия с массовой долей 0,1%.

В 100 см^3 дистиллированной воды растворяют 100 мг калия перманганата. Хранится в стеклянной посуде с притертой пробкой в темноте. Срок хранения не ограничен (раствор не должен содержать осадка).

8.2.9 Раствор калия сурьмяно-виннокислого с массовой долей 0,27%.

В 100 см^3 дистиллированной воды растворяют 270 мг калия сурьмяновиннокислого. Срок хранения не ограничен.

8.2.10 Молибдат-аскорбиновый реактив.

Смешивают 30 см^3 серной кислоты, с молярной концентрацией 1,25 моль/дм^3, 9 см^3 4% раствора молибдата аммония, 18 см^3 раствора аскорбиновой кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 и 3 см^3 0,27%-ного раствора сурьмяно-виннокислого калия. Реактив готовят в день применения. Указанного количества достаточно для анализа 15 проб.

8.2.11 Молибдат-гидразиновый реактив.

Смешивают 50 $см^3$ 1%-ного раствора молибдата аммония с 5 $см^3$ 0,15%-ного раствора сульфата гидразина и доливают водой до 100 $см^3$. Готовят в день применения.

8.2.12 Смесь азотной и соляной кислот в соотношении 3:1.

Смешивают 3 объема азотной кислоты с одним объемом соляной кислоты. Готовят перед употреблением.

8.3 Приготовление градуировочных растворов

8.3.1 Приготовление рабочего раствора А с концентрацией мышьяка 0,1 мг/$см^3$.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСОР мышьяка с концентрацией 1,0 мг/$см^3$. Отбирают пипеткой 5,0 $см^3$ раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят до метки водой, перемешивают. Раствор хранят 3 месяца (раствор должен быть прозрачным).

8.3.2 Приготовление рабочего раствора Б с концентрацией мышьяка 0,01 мг/$см^3$.

Отбирают пипеткой 10 $см^3$ раствора А в мерную колбу на 100 $см^3$ и доливают водой до метки. Раствор готовят в день применения.

8.3.3 Приготовление рабочего раствора В с концентрацией мышьяка 0,001 мг/$см^3$.

Отбирают пипеткой 10 $см^3$ раствора Б в мерную колбу на 100 $см^3$ и доливают водой до метки. Раствор готовят в день применения.

8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика при определении мышьяка с гидразином в делительные воронки на 250 $см^3$ помещают 0; 5; 10 $см^3$ раствора В; 2; 3; 4; 5 $см^3$ стандартного раствора Б (0; 5; 10; 20; 30; 40; 50 мкг мышьяка), доливают водой до 10 $см^3$, перемешивают, экстрагируют и фотометрируют как пробы (по п.п. 10.2 и 10.3).

Для построения градуировочного графика при определении мышьяка с аскорбиновой кислотой в делительные воронки на 250 $см^3$ помещают 0; 0,5; 1; 2; 5 $см^3$ стандартного раствора В, 1; 2; 3; 4; 5 $см^3$ стандартного раствора Б (0; 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 30; 40; 50 мкг мышьяка), доливают водой до 10 $см^3$, перемешивают, экстрагируют и фотометрируют как пробы (по п.п. 10.2 и 10.3).

Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,8%.

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

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее трех образцов, отвечающих по содержанию определяемого компонента приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$| X - C | \leq 1{,}96 \cdot C \cdot 0{,}01 \cdot \sigma_{R_д},$$

где X – результат контрольного измерений массовой концентрации мышьяка в образце для градуировки;

C – аттестованное значение массовой концентрации мышьяка в образце для градуировки;

$\sigma_{R_д}$ – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_д} = 0{,}84 \cdot \sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9 УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Фотометрическому определению мышьяка мешает фосфор, кремний и германий, образующие с молибдатом окрашенные гетерополикислоты. Германий дает окраску в 10 раз, кремний в 50 раз слабее, чем мышьяк. Для устранения влияния фосфора и кремния мышьяк экстрагируют четыреххлористым углеродом в виде йодидного комплекса.

Экстракции могут мешать окислители, способные окислить йодид-ион до элементарного йода, например, Fe (III); их восстанавливают титаном (III).

Экстракционному отделению не мешает присутствие до 5 мг молибдена, 5 мг вольфрама, 5 мг пятиокиси фосфора, 100 мг ванадия, 100 мг кремния, 100 мг селена, 100 мг ртути. При большем содержании какого-либо из перечисленных элементов следует брать меньшую навеску или меньшую аликвотную часть для экстракции.

При использовании четыреххлористого углерода в экстракт переходит 91-92% мышьяка, поэтому при однократной экстракции необходимо экстрагировать и растворы для градуировочного графика. Реэкстрагируют мышьяк в водную фазу дважды.

В реэкстракте мышьяк (III) окисляют перманганатом калия до мышьяка (V) и вводят реактив, содержащий молибдат-ион и восстановитель. В растворе образуется комплексное соединение мышьяково-молибденовая синь. При нагревании соединение образуется быстрее. Окраска комплекса устойчива в течение суток.

В этих условиях экстракции мышьяка экстрагируется и германий, поэтому, если он присутствует в пробе в количествах, соизмеримых с количеством мышьяка, его отгоняют в виде тетрахлорида германия в процессе разложения пробы, предварительно окисляя мышьяк избытком азотной кислоты до пятивалентного состояния.

Для переведения в раствор пробу обрабатывают азотной и серной кислотами. При анализе материалов, содержащих германий, пробу разлагают смесью азотной и соляной кислот в соотношении 3:1.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Разложение пробы

Навеску пробы 0,1 г (при предполагаемом содержании мышьяка в пробе 100-20000 мг/кг) или 0,5 г (при содержании мышьяка < 100 мг/кг) помещают в коническую колбу на 250 $см^3$ или стакан на 300 $см^3$ и приливают 15 $см^3$ азотной кислоты. Через 15-20 мин. содержимое нагревают на плитке, покрытой асбестом, и осторожно упаривают до 5 $см^3$. Прибавляют 10 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до появления паров серной кислоты. Охлаждают, обмывают стенки колбы водой и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. Если проба разложилась неполностью, что видно по темному осадку на дне колбы, то добавляют 1-2 г сульфата калия, накрывают стеклом и нагревают до тех пор, пока остаток не побелеет.

К остывшему сернокислому раствору прибавляют 0,5 г сульфата гидразина и нагревают, накрыв колбу или стакан стеклом или воронкой с коротко обрезанной трубкой. Охлаждают, прибавляют 30 $см^3$ воды и нагревают до растворения основной массы солей. Если в дальнейшем используют всю навеску, раствор фильтруют в стакан на 300 $см^3$ через фильтр «белая лента» диаметром 9 см, нерастворимый остаток на фильтре промывают 2-3 раза водой. Фильтрат упаривают на водяной бане ~ до 10 $см^3$ (метка на стакане) и затем экстрагируют мышьяк. Если содержание мышьяка достаточно велико (> 500 мг/кг), остывший раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу на 100 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают. Раствору дают отстояться или фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан и отбирают аликвотную часть. Одновременно с пробами анализируют «холостой» раствор.

Навеску пробы 0,1- 0,5 г помещают в стакан на 250 $см^3$, приливают 15 $см^3$ смеси соляной и азотной кислот 1:3, выдерживают 15-20 минут и выпаривают на водяной бане до 5 $см^3$. Прибавляют 10 $см^3$ серной кислоты 1:1 и продолжают разложение по п.10.1.

10.2 Экстракция

Полученный при разложении пробы раствор или аликвотную часть 10 $см^3$ помещают в делительную воронку на 250 $см^3$. Прибавляют 2-3 капли раствора хлорида титана для восстановления железа (III) до железа (II) (до слабой фиолетовой окраски) и 1-2 капли избытка. Приливают 30 $см^3$ 9 М соляной кислоты, содержащей йодид калия.

Затем приливают 40 $см^3$ четыреххлористого углерода и экстрагируют 2-3 минуты. Водную фазу отделяют от органической и отбрасывают. Органическую фазу промывают 10 $см^3$ 9 М соляной кислоты с йодидом калия, перемешивая в течение 30 с. Органический слой отделяют и переносят в чистую делительную воронку, прибавляют 10 $см^3$ воды и реэкстрагируют мышьяк, энергично перемешивая 2 минуты. Водный и органический слои разделяют и повторяют реэкстракцию еще раз. Объединенные водные реэкстракты помещают в стакан на 50 $см^3$ или при больших содержаниях мышьяка (> 5000 мг/кг) в мерную колбу на 100 $см^3$ и доводят содержимое до метки водой. Из колбы отбирают для фотометрирования аликвотную часть.

10.3 Фотометрическое определение

С гидразином (для содержания мышьяка 100-20000 мг/кг).

К объединенному водному раствору или аликвотной части 20 $см^3$ добавляют по каплям 0,1%-ный раствор перманганата калия до розовой окраски и оставляют на 3-5 минут. Добавляют по каплям 0,15%-ный раствор сульфата гидразина до исчезновения розовой окраски, приливают 2 $см^3$ молибдат-гидразинового реактива и кипятят 5 минут. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 25 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность растворов измеряют на спектрофотометре при длине волны 650 нм или на фотоколориметре с красным (690 нм) светофильтром относительно раствора «холостого» опыта. Количество мышьяка в растворе находят по градуировочному графику.

С аскорбиновой кислотой (для содержаний мышьяка 10-100 мг/кг).

К объединенному реэкстракту, помещенному в стакан на 50 $см^3$, добавляют по каплям раствор перманганата калия до появления устойчивой розовой окраски. Через 3-5 минут добавляют по каплям 0,1 М аскорбиновую кислоту до обесцвечивания раствора и сразу приливают 4 $см^3$ молибдат-аскорбинового реактива. Раствор нагревают до кипения, охлаждают, переносят в мерную колбу на 25 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают. Через 30 минут измеряют оптическую плотность растворов как указано выше.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание мышьяка в пробе (Х, мг/кг) вычисляют по формуле

$$X = \frac{A \times Б}{B \times H}$$, где

А - содержание мышьяка в растворе, найденное по градуировочному графику за вычетом значения холостого определения, мкг;

Б-общий объем анализируемого раствора, $см^3$;

В-объем аликвотной части раствора, взятой для определения, $см^3$;

Н-навеска, г.

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерения, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 2.

Таблица 2

Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 10 до 100 вкл.	84
св. 100 до 200 вкл.	70
св. 200 до 500 вкл.	50
св. 500 до 1000 вкл.	36
св. 1000 до 2000 вкл.	28
св. 2000 до 5000 вкл.	22
св. 5000 до 10000 вкл.	14
св. 10000 до 20000 вкл.	11

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

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат измерения X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, мг/кг, P=0.95,

где Δ - показатель точности методики.

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

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

$X \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

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

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

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

13.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода варьирования навески

Образцами для контроля являются рабочие пробы твердых сыпучих материалов.

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| X' - X \right|$$

где X' – результат измерения массовой доли (валового содержания) мышьяка в исходной (рабочей) пробе твердых сыпучих материалов;

X – результат измерения массовой доли (валового содержания) мышьяка в рабочей пробе твердых сыпучих материалов, полученной путем варьирования навески.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

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

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - установленные в лаборатории при реализации методики значения характеристики погрешности результатов измерений массовой доли мышьяка в исходной (рабочей) пробе твердых сыпучих материалов и в рабочей пробе твердых сыпучих материалов, полученной путем варьирования навески, соответственно.

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (1)$$

При невыполнении условия (1) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = | C_0 - C |$$

где C_0 – результат анализа массовой концентрации мышьяка в образце для контроля;

С – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$К = \Delta_л,$$

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

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$К_к \leq К \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют.

При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР		«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE	
620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, каб. 224	Факс: (343) 350-21-17 Телефон: (343) 350-22-95 E-mail: metod224@uniim.ru	Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia	Fax: (343) 350-21-17 Phone: (343) 350-22-95 E-mail: metod224@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.13.03.278 / 2004
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой доли (валового содержания) мышьяка в твердых сыпучих материалах фотометрическим методом по молибденовой сини после экстракционного отделения в виде йодидного комплекса,*
разработанная *Всероссийским научно-исследовательским институтом минерального сырья им.Н.Ф.Федоровского (ВИМС, г. Москва),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*

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

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %
от 10 до 100 вкл.	21	30	60
св. 100 до 200 вкл.	18	25	50
св. 200 до 500 вкл.	13	18	36
св. 500 до 1000 вкл.	9	13	26
св. 1000 до 2000 вкл.	7	10	20
св. 2000 до 5000 вкл.	5	8	16
св. 5000 до 10000 вкл.	3	5	10
св. 10000 до 20000 вкл.	2.5	4	8

2. Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 10 до 100 вкл.	84
св. 100 до 200 вкл.	70
св. 200 до 500 вкл.	50
св. 500 до 1000 вкл.	36
св. 1000 до 2000 вкл.	28
св. 2000 до 5000 вкл.	22
св. 5000 до 10000 вкл.	14
св. 10000 до 20000 вкл.	11

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения 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.

4. Дата выдачи свидетельства 30.06.2004 г.

Зам. директора по научной работе [redacted] И.Е.Добровинский

gost.e-ecolog.ru