ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
А.Б. Сучков
2013 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ МЕТАЛЛОВ: МЕДИ, ЦИНКА, СВИНЦА, КАДМИЯ, МАРГАНЦА, НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА, ХРОМА В ПРОБАХ ПОЧВ, ГРУНТОВ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-АДСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.78-2013

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2013 г.

gost.e-ecolog.ru

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли подвижных форм металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, кобальта, хрома в почвах, грунтах, донных отложениях, осадках сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии.

[1]Диапазоны определений приведены в таблице 1.

В том случае, если содержание металлов превышает верхнюю границу диапазона, указанного в таблице 1, допускается разбавление вытяжки, полученной по п.9.2.

Мешающее влияние спектральных, химических и физических факторов описано в п. 9.1.

Таблица 1 – Наименование определяемых компонентов и диапазоны измерений

Наименование определяемого компонента	Диапазон определений, мкг/см^3	Диапазон определений, млн$^{-1}$
Кадмий	От 0,05 до 2 вкл.	От 1 до 40 вкл.
Кобальт	От 0,25 до 2 вкл.	От 5 до 40 вкл.
Марганец	От 0,1 до 3 вкл.	От 2 до 60 вкл.
Медь	От 0,15 до 5 вкл.	От 3 до 100 вкл.
Никель	От 0,2 до 5 вкл.	От 4 до 100 вкл.
Свинец	От 0,5 до 20 вкл.	От 10 до 400 вкл.
Хром	От 0,25 до 10 вкл.	От 5 до 200 вкл.
Цинк	От 0,1 до 1 вкл.	От 2 до 20 вкл.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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 качества проведения испытаний в лаборатории;

– оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

[1] 1 млн$^{-1}$ соответствует 1 мг/кг.

Таблица 2 - Диапазоны измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности[2] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
От 1 до 10 вкл.	10	14	31
Св.10 до 100 вкл.	8	12	24
Св. 100 до 400 вкл.	7	10	19

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и стандартные образцы.

3.1 Средства измерений

- Спектрофотометр атомно-абсорбционный с пламенным атомизатором с набором ламп
- Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г — ГОСТ Р 53228–2008
- Иономер универсальный типа ЭВ-74
- Пипетки мерные градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3 класс точности 2 — ГОСТ 29227–91
- Колбы мерные вместимостью 50, 100, 1000 см^3, класс точности 2 — ГОСТ 1770–74
- Цилиндры мерные вместимостью 50, 100, 1000 см^3, класс точности 2 — ГОСТ 1770–74
- Пробирки вместимостью 20 см^3, класс точности 2 — ГОСТ 1770–74

[2] Соответствует расширенной стандартной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2

Примечания.

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2 Допускается использование другого оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.2 Вспомогательное оборудование

- Шкаф сушильный лабораторный типа СНОЛ	
- Фильтры обеззоленные "белая лента"	ТУ 6–09–1678–95
- Воронки стеклянные диаметром 60-80 мм	ГОСТ 25336–82
- Ступка, чашки и пестик фарфоровые	ГОСТ 9147–80
- Сита почвенные с размером ячеек 1 мм или сита капроновые хозяйственные с размером ячеек 1 мм	ГОСТ 6613–86
- Полиэтиленовые флаконы вместимостью 100 $см^3$ или фторопластовые стаканы с завинчивающейся крышкой	
- Эксикатор	ГОСТ 25336–82
- Воздух сжатый	ГОСТ 17433–80
- Ацетилен	ГОСТ 5457–75

3.3 Реактивы, стандартные образцы

- Вода дистиллированная	ГОСТ 6709–72
- Вода бидистиллированная или вода для лабораторного анализа	ГОСТ Р 52501-2005
- Стандарт-титры для приготовления буферных растворов для pH-метрии	ГОСТ 8.135–2004
- Кислота уксусная ледяная	ГОСТ 61–75
- Аммиак водный 25 %-ный	ГОСТ 3760–79
- Кальций хлористый	ГОСТ 450–77
- Государственные стандартные образцы (ГСО) состава растворов ионов свинца, никеля, марганца, меди, цинка, кадмия, кобальта и хрома. Относительная погрешность аттестованных значений массовых концентраций не более 1% при P=0,95	

Примечания.

1 Все реактивы, используемые для измерений, должны быть квалификации х.ч. или ос.ч.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод заключается в обработке проб ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH = 4,8. Количественное определение металлов проводят методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии в стандартных для каждого элемента условиях.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

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

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

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

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

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

5.6 Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности при работе с атомно-абсорбционным спектрофотометром в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору, а также ознакомлены с устройством и эксплуатацией баллонов с ацетиленом.

5.7 При работе с газами, находящимися в баллонах под давлениям до 15 МПа, необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов, газопроводов при давлении до 15 МПа», а также "Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением".

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих высшее образование, владеющих методом атомно-абсорбционного анализа, знающих принцип действия, конструкцию и правила эксплуатации данного оборудования.

К выполнению работ по пробоподготовке допускают лиц, имеющих среднее специальное химическое образование, обученных методике подготовки проб и получивших удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях.

- Температура окружающего воздуха (20 ± 5) °С.
- Атмосферное давление (97,3-104,6) кПа.
- Относительная влажность воздуха до 80 % при температуре 25 °С.
- Напряжение в сети (220 ± 22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка прибора к работе, подготовка посуды, приготовление градуировочных растворов, градуировка прибора, установление и контроль стабильности градуировочной характеристики, отбор проб, определение влажности пробы.

8.1 Подготовка прибора к работе

Подготовку прибора к работе приводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и устанавливают аналитические параметры, значения которых приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Аналитические параметры

Наименование определяемого компонента	Аналитическая длина волны, нм	Спектральная ширина щели, мм
Кадмий	228,3	0,1-0,5
Кобальт	240,7	0,1-0,2
Медь	324,7	0,1-0,5
Марганец	279,5	0,1-0,2
Никель	232,0	0,1-0,2
Свинец	283,3	0,2-0,5
Хром	359,9	0,25
Цинк	213,9	0,1-0,5

8.2 Подготовка посуды

Для проведения анализа применяют стеклянную и пластмассовую (полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую) посуду.

Посуду, используемую для анализа и хранения растворов, необходимо промыть моющим веществом, водопроводной водой, вымочить в течение 24 часов в растворе азотной кислоты (1:5), затем тщательно промыть водопроводной водой и ополоснуть дистиллированной водой.

Непосредственно перед использованием подготовленную посуду дополнительно промывают раствором разбавленной азотной кислоты (1:10) и тщательно промывают водопроводной водой и ополаскивают дистиллированой и бидистиллированной водой.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Приготовление ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH=4,8

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 108 см^3 ледяной уксусной кислоты, цилиндром вместимостью 1000 см^3 добавляют 800 см^3 бидистиллированной воды и тщательно перемешивают. Цилиндром вместимостью 100 см^3 добавляют в полученный раствор 75 см^3 25 %-ного водного аммиака.

Полученный раствор перемешивают, охлаждают до комнатной температуры и измеряют pH на иономере. Если pH полученного раствора бу-

дет больше или меньше 4,8, то добавляют по каплям уксусную кислоту или аммиак соответственно до pH=4,8. Затем доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Срок хранения раствора – 2 недели.

8.3.2 Приготовление буферных растворов для калибровки иономера

Буферные растворы для калибровки иономера готовят в соответствии с требованиями ГОСТ 8.135-2004 (приложение В) и эксплуатационной документацией на стандарт-титры.

8.3.3 Приготовление градуировочного раствора ионов кадмия с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3

Растворы готовят из ГСО с содержанием ионов металлов 1 мг/см^3.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 1 см^3 ГСО и доводят объем до метки ацетатно-аммонийным буферным раствором.

Раствор хранят в закрытом полиэтиленовом флаконе в течение 10 дней.

8.3.4 Приготовление градуировочных растворов ионов свинца, никеля, меди, марганца, кобальта, цинка и хрома с массовой концентрацией 0,10 мг/см^3

Растворы готовят из ГСО с содержанием ионов металлов 1 мг/см^3.

В мерные колбы вместимостью 50 см^3 вносят по 5 см^3 ГСО и доводят объем до метки ацетатно-аммонийным буферным раствором.

Раствор хранят в закрытом полиэтиленовом флаконе в течение 1 месяца.

8.3.5 Приготовление рабочих градуировочных растворов ионов металлов

Градуировочные растворы для построения и проверки градуировочного графика готовят в день проведения анализа в мерных колбах вместимостью 100 см^3 в соответствии с таблицей 4.

После введения в колбу раствора металла доводят объем растворов в мерных колбах до метки ацетатно-аммонийным буферным раствором.

Таблица 4 - Приготовление градуировочных растворов

Наименование определяемого компонента	Концентрация градуировочного раствора, мкг/см^3	Аликвотная часть раствора, помещаемая в мерную колбу вместимостью 100 см^3, см^3
Кадмий	0,0	0,0
	0,05	0,5
	0,10	1,0
	0,20	2,0
	0,50	5,0
	1,0	10,0
	2,0	20,0
Свинец, никель, медь, марганец, кобальт	0,0	0,0
	0,1	0,1
	0,5	0,5
	1,0	1,0
	2,0	2,0
	5,0	5,0
	10,0	10,0
	20,0	20,0
Цинк	0,0	0,0
	0,05	0,05
	0,1	0,1
	0,2	0,2
	0,5	0,5
	1,0	1,0
Хром	0,0	0,0
	0,5	0,5
	1,0	1,0
	2,0	2,0
	5,0	5,0
	10,0	10,0

8.4 Градуировка прибора

Градуировку прибора проводят каждый раз перед началом измерений по серии градуировочных растворов.

Устанавливают начало отсчета «0», вводя в пламя ацетатно-аммонийный буферный раствор.

Для построения градуировочного графика измеряют абсорбцию растворов каждого металла в порядке возрастания концентраций. Измерения повторяют два раза. После каждого измерения распыляют бидистиллированную воду в течение 5 секунд.

По результатам измерений строят график зависимости средней величины атомного поглощения элемента от его массовой концентрации (мкг/см^3) в растворе.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Образцами для контроля стабильности градуировочной характеристики являются градуировочные растворы (табл. 4).

Выбираются образцы с концентрацией соответствующего компонента вблизи рабочего диапазона измерений. Образец анализируют в точном соответствии с прописью методики.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если для каждого образца для градуировки выполняется следующее условие:

$$|X_{ме} - X_к| \le 0{,}01 \cdot K_{гр} \cdot X_к \qquad (1)$$

где $X_к$ – аттестованное значение массовой концентрации определяемого компонента в образце для градуировки, мкг/см^3;

$X_{ме}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в образце для градуировки, мкг/см^3;

$K_{гр}$ – норматив оперативного контроля градуировочной характеристики ($K_{гр}$ = 14 %).

Контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляется через каждые 10 анализируемых проб, при этом анализируют 1-2 градуировочных раствора. В случае невыполнения условия стабильности градуировочной характеристики только для одного образца, необходимо повторно выполнить его измерение с целью исключения результата с грубой погрешностью.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности (неточно приготовленные градуировочные растворы, несоблюдение условий измерений и др.) и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки. При повторном обнаружении нестабильности строят новый градуировочный график в соответствии с п. 8.4.

При смене реактивов, длительном перерыве в работе прибора, после его ремонта или поверки осуществляется повторная градуировка прибора по всем компонентам.

8.6 Отбор и подготовка проб

8.6.1 Пробы почвы отбираются в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб» и ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа».

8.6.2 Донные отложения отбирают методом точечных проб послойно с глубины (0-5) см, (5-20) см и от 20 см до 1 м массой не более 200 г каждая. Для анализа объединенную пробу составляют путем смешивания не менее чем пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг.

8.6.3 Пробы доводят до воздушно-сухого состояния в зависимости от содержания влаги, разложив на слое бумаги на лабораторном столе.

8.6.4 После тщательного перемешивания пробу распределяют равномерным слоем (1 см) и отбирают методом квартования необходимое для анализа количество образца. Затем измельчают в фарфоровой ступке, хранят в коробках или пакетах.

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

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

номер пробы;

масса пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8.7 Определение влажности пробы

8.7.1 Подготовка фарфоровых чашек

Пустые пронумерованные чашки доводят до постоянной массы в сушильном шкафу при t = (105±2) °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

8.7.2 Для пересчета массы навески на абсолютно сухую пробу определяют содержание гигроскопической влаги. Для этого берут 3 навески такой же массы, как анализируемая проба. Помещают в предварительно подготовленные фарфоровые чашки (*п.8.8.1*) и высушивают при t = (105±5) °С в сушильном шкафу до постоянной массы. Разность между повторными взвешиваниями не должна превышать 0,005 г.

$$g = \frac{P_{возд.сух.} - P_{сух.}}{P_{возд.сух.}} * 100 , \qquad (2)$$

где g – содержание гигроскопической влаги, %;

$P_{возд. сух.}$ – масса воздушно-сухой навески, г;

$P_{сух.}$ – масса абсолютно сухой навески, г.

При выполнении условия: $|g_{max} - g_{min}| \leq 12$ % вычисляют $g_{ср.}$:

$$g_{ср.} = \frac{g_1 + g_2 + g_3}{3} \qquad (3)$$

Определяют коэффициент пересчета на абсолютно-сухую пробу:

$$K = \frac{100}{100 + g_{ср.}} , \quad \text{где} \qquad (4)$$

$g_{ср.}$- содержание гигроскопической влаги, %.

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

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

где K – коэффициент пересчета.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Устранение мешающих влияний

При измерении атомной абсорбции тяжелых металлов могут возникать некоторые спектральные, химические и физические помехи.

Спектральные помехи обусловлены близким расположением спектральных линий других металлов и радикалов. Например, на резонансную линию свинца 283,3 нм может накладываться абсорбционная линия радикала (-ОН). Во избежание ошибки при определении свинца применяют узкую щель монохроматора < 0,2 мм. Спектральные помехи могут возникать также из-за неселективного поглощения. Наиболее значительные неселективные помехи могут наблюдаться в присутствии больших содержаний растворенных солей (более 5 мг/см^3). Это явление обычно наблюдается при определении металлов, у которых длина аналитической резонансной линии менее 300 нм. Устранить его можно разбавлением раствора или корректировкой фона. Если спектрофотометр не позволяет осуществить корректировку фона, необходимо оптическую плотность уменьшить на величину фона, измеренную на близкой к аналитической не резонансной спектральной линии.

9.2 Извлечение подвижных форм металлов из проб

Навеску воздушно-сухой пробы ~ 5 г, взвешенную с точностью до 0,001 г, помещают в полиэтиленовый флакон вместимостью 100 см^3. Мерным цилиндром приливают к навеске 50 см^3 ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH=4,8. Соотношение массы почва : буферный раствор должно быть 1:10. Флакон закрывают крышкой, вращательными движениями осторожно смачивают и перемешивают пробу.

Пробу в ацетатно-буферном растворе следует выдержать в течение 24 ч при комнатной температуре, периодически следует производить кратковременное перемешивание пробы (5 – 7 раз) круговыми движениями полиэтиленового флакона.

Через 24 ч пробу с раствором перемешивают вращательными движениями флакона и переносят для фильтрования на воронку с фильтром «белая лента».

Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, ополаскивают полиэтиленовый флакон буферным раствором, переносят остатки пробы на фильтр и промывают пробу на фильтре примерно 50 см^3 буферного раствора. Доводят объем раствора до метки в мерной колбе вместимостью 100 см^3 буферным раствором.

В полученном растворе определяют массовую концентрацию (мкг/см^3) подвижных форм металлов по п.9.3.

9.3 Ход анализа

Соответствующую определяемому металлу лампу прогревают 15-20 минут[3].

Устанавливают монохроматор на соответствующую анализируемому элементу длину волны.

Выбирают целесообразную ширину спектральной щели (таблица 3).

Согласно инструкции к прибору устанавливают соотношение газа и подачу воздуха для поддержания горения газа, поджигают пламя.

Ставят на распыление бидистиллированную воду.

Устанавливают нулевую линию по бидистиллированной воде.

Распыляют в пламя градуировочные растворы, затем пробы, и регистрируют значения атомно-абсорбционных сигналов анализируемых проб.

Величина абсорбции должна находиться на прямолинейном участке графика.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую долю металлов X (млн$^{-1}$) в пересчете на абсолютно сухую пробу вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \times V}{m_1}, \qquad (6)$$

где C - массовая концентрация определяемого металла в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;

m_1 - масса навески в пересчете на абсолютно сухое вещество, г;

V - объем анализируемой пробы, см^3.

10.2 За результат измерений принимают единичный результат (X) или среднее арифметическое значение ($X_{ср}$) двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (7)$$

[3] В связи с различиями в конструкции приборов разных фирм, установку, включение и работу на атомно-абсорбционном спектрофотометре следует осуществлять в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0{,}01 \cdot r \cdot \overline{X} , \qquad (8)$$

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

При невыполнении условия (8) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

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

Таблица 5 - Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	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 1 до 10 вкл.	28	39
Св. 10 до 100 вкл.	22	33
Св. 100 до 400 вкл.	19	28

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений X (млн$^{-1}$) в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, 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 2.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

X – результат анализа, полученный в точном соответствии с прописью методики;

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

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.
- Периодичность проведения контроля, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются во внутренних документах лаборатории.
- Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с п.5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

Образцами для контроля являются стандартные образцы состава почвы. Образцы выбирают таким образом, чтобы по содержанию определяемых металлов они охватывали весь диапазон концентраций данной партии проб.

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

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_{ср} - C | \qquad (9)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8), млн$^{-1}$;

C – аттестованное значение образца для контроля, млн$^{-1}$.

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле $К = \Delta_л$,
где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов измерений, 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:

$$K_к \leq К \qquad (10)$$

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

12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

Контроль выполняют в одной серии с КХА рабочих проб. Образцами для контроля являются реальные пробы. Анализ выполняет один аналитик в максимально стабильных условиях (на одном приборе, 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 методики измерений и получают результат исходной рабочей пробы (Х). Оставшиеся две навески анализируют в соответствии с п.9.2 методики, в полученную вытяжку делают добавку одного или нескольких определяемых компонентов (С) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат ана-

лиза рабочей пробы с добавкой (X'). В качестве добавки используют ГСО или аттестованные смеси, приготовленные на основе ГСО.

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

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$|X' - X - C| \le К_Д, \qquad (11)$$

где X' - результат анализа рабочей пробы с добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8), млн$^{-1}$;

X - результат анализа рабочей пробы – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (8); млн$^{-1}$;

C - величина добавки анализируемого компонента, млн$^{-1}$.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2}, \qquad (12)$$

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой доле 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 измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \le К \qquad (13)$$

При невыполнении условия (13) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (13) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 002/01.00301-2010/2013

Методика измерений массовой доли подвижных форм металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, кобальта, хрома в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадков сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава почв, грунтов, донных отложений, осадках сточных вод,

разработанная ФБУ «ФЦАО» 117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А,

Филиал ФБУ «ЦЛАТИ по ДФО» - ЦЛАТИ по Амурской области. 675006, г. Благовещенск, ул. Ленина, д. 165,

и содержащаяся в ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.78-2013 «Методика измерений массовой доли подвижных форм металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, кобальта, хрома в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадках сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии, 2013 г., на 20 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с **Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.**

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО» А.Б.Сучков

Дата выдачи: 24 мая 2013

ФБУЗ "Центр гигиены и эпидемиологии в Нижегородской области"
Испытательный лабораторный центр
г. Нижний Новгород

117105, г. Москва, Варшавское шоссе, 39А, тел./факс: (495) 781-64-95, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 646-6068, 608-7817, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 002/01.00301-2010/2013 об аттестации методики измерений массовой доли подвижных форм металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, кобальта, хрома в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадков сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии

на 2 листах

Таблица 1 – Наименование определяемых компонентов и диапазоны измерений

Наименование определяемого компонента	Диапазон определений, мкг/см^3	Диапазон определений, млн$^{-1}$
Кадмий	От 0,05 до 2 вкл.	От 1 до 40 вкл.
Кобальт	От 0,25 до 2 вкл.	От 5 до 40 вкл.
Марганец	От 0,2 до 10 вкл.	От 4 до 200 вкл.
Медь	От 0,15 до 5 вкл.	От 3 до 100 вкл.
Никель	От 0,2 до 5 вкл.	От 4 до 100 вкл.
Свинец	От 0,5 до 20 вкл.	От 10 до 400 вкл.
Хром	От 0,25 до 10 вкл.	От 5 до 200 вкл.
Цинк	От 0,1 до 1 вкл.	От 2 до 20 вкл.

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

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
От 1 до 10 вкл.	31	10	14
Св.10 до 100 вкл.	24	8	12
Св. 100 до 400 вкл.	19	7	10

[1] Соответствует расширенной стандартной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 002/01.00301-2010/2013 об аттестации методики измерений массовой доли подвижных форм металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, кобальта, хрома в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадков сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии

на 2 листах

Таблица 3 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	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 1 до 10 вкл.	28	39
Св.10 до 100 вкл.	22	33
Св. 100 до 400 вкл.	19	28

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389-2, дата выдачи: 12.11.2012 г.) Т.Н. Попова

gost.e-ecolog.ru