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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.18.583 – 2011

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ СУРЬМЫ В ПРОБАХ ПОЧВ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ

г. Обнинск
ФГБУ «ВНИИГМИ-МЦД»
2012

gost.e-ecolog.ru

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.18.583 – 2011

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ СУРЬМЫ В ПРОБАХ ПОЧВ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ

г. Обнинск
ФГБУ «ВНИИГМИ-МЦД»
2012

Предисловие

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

2 РАЗРАБОТЧИКИ Т.Н. Моршина, Т.Б. Мамченко, Е.П. Вирченко, Л.П. Копылова, Е.Л. Баранова, А.Г. Растригина, А.Ф. Ковалев, В.А. Красковская

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 06.06.2011 г.

4 УТВЕРЖДЕН заместителем Руководителя Росгидромета 07.06.2011 г.

5 СВЕДЕНИЯ О МЕТОДИКЕ (МЕТОДЕ) ИЗМЕРЕНИЙ

5.1 АТТЕСТОВАНА Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун», аттестат аккредитации № 01.00305–2011 от 15.02.2011 г.

5.2 Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.24–2010 от 20.10.2010 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.18.583–2011 от 17.06.2011 г.

7 ВВЕДЕН взамен РД 52.18.583–96 «Методические указания. Определение массовой доли сурьмы в пробах почв и донных отложений методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии с беспламенной атомизацией. Методика выполнения измерений»

Подписано к печати 02.07.2012. Формат 60×84/16. Печать офсетная. Печ. л. 1,9. Тираж 80 экз. Заказ № 21.
Отпечатано в ФГБУ «ВНИИГМИ-МЦД», г. Обнинск, ул. Королева, 6.

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Требования к показателям точности измерений 3
5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам 4
6 Метод измерений 6
7 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6
8 Требования к квалификации операторов 7
9 Требования к условиям измерений 8
10 Подготовка к выполнению измерений 8
11 Порядок выполнения измерений 14
12 Проверка приемлемости результатов параллельных измерений 16
13 Вычисление результатов измерений 17
14 Оформление результатов измерений 17
15 Внутренний контроль качества результатов измерений 18
Приложение А (рекомендуемое) Форма рабочего журнала регистрации результатов измерений массовой доли сурьмы 21
Приложение Б (рекомендуемое) Форма рабочего журнала регистрации результатов контроля погрешности с использованием образцов для контроля 22
Приложение В (рекомендуемое) Форма рабочего журнала регистрации результатов контроля погрешности с использованием метода добавок 23
Библиография 24
Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.24–2010 на 2 с.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Методика измерений массовой доли сурьмы в пробах почв и донных отложений методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией

Дата введения – 2012–01–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой доли сурьмы в пробах почвы и донных отложений (далее – пробы) методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией.

1.2 Диапазон измерений массовой доли сурьмы в пробах составляет от до 1 до 25 мг/кг.

Примечание – Верхний предел измерения массовой доли сурьмы может быть увеличен путем разбавления пробы.

1.3 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, выполняющих измерения в области мониторинга загрязнения окружающей среды.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.004–91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.019–79 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009–83 ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021–75 ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 17.1.5.01–80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность

ГОСТ 17.4.3.01–83 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 17.4.3.03–85 Охрана природы. Почвы. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ

ГОСТ 17.4.4.02–84 Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа

ГОСТ Р ИСО 5725–(1-6)–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений

РМГ 61–2003 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки МИ 2335–2003 Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

Примечание – Ссылки на остальные нормативные и технические документы приведены в разделе 5.

3 Термины и определения

В настоящем руководящем документе применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **промежуточный градуировочный раствор:** Раствор с известной массовой концентрацией сурьмы, который используется для приготовления рабочих градуировочных растворов.

3.2 **рабочий градуировочный раствор:** Раствор с известной массовой концентрацией сурьмы, который используется для построения градуировочной характеристики.

3.3 **проба:** Часть почвы или донных отложений, отобранная для анализа и отражающая их химический состав.

3.4 **холостая проба:** Проба, проходящая все стадии анализа, что и реальная проба, но не содержащая определяемый элемент.

4 Требования к показателям точности измерений

4.1 Метрологические требования при выполнении измерений массовой доли мышьяка в пробах почв и донных отложений установлены в ГОСТ 17.4.3.03.

4.2 Показатели точности и ее составляющих установлены в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725–(1-6) и РМГ 61.

Методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, значение которой не превышает значений показателей, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, %	Показатель * воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, %	Показатель правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая составляющая погрешности) $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики при P=0,95) $\pm\delta$, %
Сурьма	От 1,0 до 25 включ.	8	11	16	29
* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях.					

Диапазон измерений, значения предела повторяемости и предела воспроизводимости приведены в таблице 2.

Таблица 2

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r_n, %	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, %
Сурьма	От 1,0 до 25 включ.	22	30,5

5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам

5.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы:

– атомно-абсорбционный спектрометр с электротермической атомизацией и Зеемановским корректором фона (далее – спектрофотометр) типа Перкин Элмер Z 3030, относительное СКО случайной составляющей погрешности при измерении массовой концентрации составляет не более 8%;

– спектральная лампа с полым катодом типа ЛТ-6М;

– графитовые трубки с коаксиальной графитовой платформой;

– программируемая секционная плитка ПСП-2 по ТУ 344320-003-71721453–2004;

– аквадистиллятор ДЭ-4-2 по ТУ-16-10721–79;

– аппарат для получения бидистиллированной воды типа БД-2;

– аргон газообразный и жидкий. Технические условия по ГОСТ 10157–79;

– весы лабораторные по ГОСТ 53228–2008, среднего (III) класса точности с максимальной нагрузкой 200 г;

– государственный стандартный образец (ГСО) состава раствора ионов сурьмы (III) с массовой концентрацией 0,100 мг/см^3, ГСО 7204–95;

– стаканчики тефлоновые объемом 50 см^3;

– колбы мерные по ГОСТ 1770–74, исполнения 2, 2-го класса точности вместимостью 25 см^3 – 50 шт., 50 см^3 – 5 шт., 100 см^3 – 5 шт.;

– одноканальные пипетки переменного объема вместимостью от 0,2 до 1,0 см^3 с погрешностью дозирования не более 2 % фирмы Eppendorf – 2 шт.;

– одноканальные пипетки переменного объема вместимостью от 1,0 до 5,0 см^3 с погрешностью дозирования не более 0,6 % фирмы LAB MATE$^+$ – 1 шт.;

– полипропиленовые наконечники к пипеткам Eppendorf вместимостью от 0,2 до 1,0 см^3;

– полипропиленовые наконечники к пипеткам LAB MATE$^+$, вместимостью 5,0 см^3;

– воронки по ГОСТ 19908–90 с наружным диаметром 45 мм – 50 шт.;

– пробирки градуированные по ГОСТ 1770–74, исполнения 2, вместимостью 10 см^3 – 50 шт.;

– цилиндры мерные по ГОСТ 1770 – 74, исполнения 1, вместимостью 25 см^3 – 2 шт., 50 см^3 – 2 шт.;

– флаконы и банки цилиндрические полиэтиленовые с навинчивающимися крышками для Хранения проб и реактивов по ТУ 6-19-45–74, вместимостью 50 см^3 – 100 шт., 100 см^3 – 10 шт.;

– фильтры обеззоленные «белая лента» по ТУ 2642-001-42624157–98;

– ступки и пестики фарфоровые по ГОСТ 9147–80;

– сито лабораторное с диаметром отверстий 1 мм СЛ-ЭБ-200.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования с характеристиками, обеспечивающими погрешность измерения, указанную в разделе 5.1.

5.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы:

– кислота фтористоводородная особой чистоты по МРТУ 6-09-4161–67;

– кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125–84;

– кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261–77;

– кислота хлорная по МРТУ 6-09-6604–70, х.ч.;

– палладий металлический по ГОСТ 14836–82, порошок (99,94);

– магний нитрат 6-водный по ГОСТ 11088–75, ч. д. а.;

– вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

– вода бидистиллированная;

– сода кальцинированная техническая по ГОСТ 5100–85.

Примечание – Допускается использование других реактивов, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 5.2.

6 Метод измерений

6.1 Измерение массовой доли сурьмы в пробах выполняют методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Метод основан на селективном поглощении атомным паром сурьмы резонансного излучения, испускаемого спектральной лампой с полым катодом. Атомизация происходит непосредственно при введении порции анализируемого раствора в электротермический атомизатор – графитовую печь.

6.2 Методика предусматривает следующие этапы:

– перевод сурьмы в раствор путем разложения проб смесью азотной, хлорной и плавиковой кислот;

– измерение массовой концентрации сурьмы в растворе проб методом атомно-абсорбционной спектрометрии в электротермическом режиме;

– расчет массовой доли сурьмы в пробах.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 При проведении измерений следует соблюдать требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007 и правилами [1].

7.2 Помещение, в котором проводятся измерения, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией согласно ГОСТ 12.4.021, соответствовать требованиям пожарной безопасности согласно ГОСТ12.1.004 и иметь средства пожаротушения согласно ГОСТ 12.4.009.

7.3 Безопасность при работе с электроприборами должна обеспечиваться согласно ГОСТ 12.1.019.

7.4 При работе с кислотами руки должны быть защищены перчатками, глаза – защитными очками.

7.5 Хлорную кислоту хранят в стеклянных бутылях со стеклянными пробками вдали от органических материалов. Разлитую кислоту необходимо сразу разбавить водой и вытереть шерстяной (не хлопчатобумажной) тряпкой. Фильтры, которые использовали для фильтрования растворов хлорной кислоты, необходимо тщательно́ промыть водой. Нельзя допускать контакт паров хлорной кислоты с органическими материалами, такими, как резиновые пробки, а также не следует нагревать с кислотой органические соединения, которые в ней не растворяются, поскольку накапливающиеся продукты разложения могут взрываться.

7.6 Плавиковую кислоту хранят в посуде из тефлона или полиэтилена, отмеривают кислоту пипетками с полипропиленовыми наконечниками.

7.7 Отработанные растворы кислот сливают в канализацию после нейтрализации содой. Для этого отработанные растворы кислот разбавляют в 2–3 раза водопроводной водой и добавляют небольшими порциями кальцинированную соду до нейтральной реакции среды (pH=7).

8 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица (инженер, техник или лаборант со средним специальным образованием), прошедшие соответствующую подготовку, имеющие навыки работы в химической лаборатории и опыт работы с атомно-абсорбционным спектрометром.

9 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений должны соблюдаться следующие условия:

– температура окружающего воздуха, °С .....20 ± 5;

– относительная влажность окружающего воздуха, % ..... от 30 до 80;

– атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.) .....от 90 до 104 (от 700 до 790);

– частота питающей сети, Гц.....50 ± 1;

– напряжение питающей сети переменного тока, В.....220 ± 20.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Подготовка посуды для отбора и хранения проб и растворов

10.1.1 Для отбора и хранения проб должна использоваться посуда из пластика или стекла.

10.1.2 Посуду для отбора и хранения проб и растворов следует готовить следующим образом:

– тщательно промыть водопроводной водой с моющими средствами;

– замочить не менее чем на 1 ч в горячей, разбавленной (1:3) соляной кислоте;

– тщательно промыть водопроводной водой;

– 3 или 4 раза ополоснуть дистиллированной водой;

– промыть разбавленной (1:3) азотной кислотой;

– тщательно промыть бидистиллированной водой;

– посуду просушить на воздухе.

10.1.3 Подготовленную согласно 10.1.2 посуду следует закрыть пробками и хранить в полиэтиленовых банках или пакетах.

10.2 Отбор, упаковка, консервация, транспортирование и хранение проб

10.2.1 Отбор, упаковку, транспортирование и хранение проб почвы следует проводить в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01 и ГОСТ 17.4.4.02.

10.2.2 Отбор, консервацию и хранение проб донных отложений следует проводить в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01.

10.2.3 Отобранные пробы следует высушить на воздухе или выморозить до воздушно-сухого состояния, тщательно перемешать, отобрать усредненную пробу массой 50 г, растереть ее в ступке и просеять через сито с размером ячейки 1 мм.

Примечание – Допускается использование проб полевой влажности.

10.3 Приготовление растворов и реактивов

10.3.1 Раствор азотной кислоты (1:3) готовят путем разбавления 330 $см^3$ концентрированной азотной кислоты до 1000 $см^3$ бидистиллированной водой.

10.3.2 Раствор азотной кислоты 0,1 N готовят путем разбавления 6,7 $см^3$ концентрированной азотной кислоты до 1000 $см^3$ бидистиллированной водой.

10.3.3 Раствор азотной кислоты 15 %-ный готовят путем разбавления 170 $см^3$ концентрированной азотной кислоты до 1000 $см^3$ бидистиллированной водой.

10.3.4 Раствор соляной кислоты (1:3) готовят путем разбавления 330 $см^3$ концентрированной соляной кислоты до 1000 $см^3$ бидистиллированной водой.

10.3.5 Для приготовления раствора нитрата палладия с массовой концентрацией палладия 10 $г/дм^3$ в термостойкий стакан вместимостью 50 $см^3$ помещают 1,00 г порошкообразного палладия, добавляют 5 $см^3$

концентрированной азотной кислоты и нагревают на электроплитке до 50 $см^3$, помещают 1,00 г порошкообразного палладия, добавляют 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и нагревают на электроплитке до полного растворения металла. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки раствором азотной кислоты 15 %-ной. Хранят в полиэтиленовой посуде.

10.3.6 Для приготовления модификатора матрицы Pd+Mg в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ помещают 0,086 г нитрата магния, приливают 7,5 $см^3$ раствора нитрата палладия, растворяют при перемешивании и доводят до метки бидистиллированной водой.

10.3.7 Исходный градуировочный раствор сурьмы с массовой концентрацией 10 $мг/дм^3$ (10000 $мкг/дм^3$) готовят из ГСО состава раствора ионов сурьмы с массовой концентрацией 100 $мг/дм^3$ путем разбавления его в десять раз раствором соляной кислоты (1:3). Для этого в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят примерно 10 $см^3$ соляной кислоты (1:3), 5 $см^3$ ГСО, доводят объем до метки соляной кислотой (1:3) и переносят в полиэтиленовую банку. Полученный раствор следует хранить не более 6 месяцев.

10.3.8 Исходный градуировочный раствор сурьмы с массовой концентрацией 1000 $мкг/дм^3$ готовят из исходного градуировочного раствора с массовой концентрацией 10 $мг/дм^3$ путем разбавления его в десять раз раствором соляной кислоты (1:3). Для этого в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят примерно 10 $см^3$ соляной кислоты (1:3), 5 $см^3$ исходного градуировочного раствора с массовой концентрацией 10 $мг/дм^3$, доводят объем до метки соляной кислотой (1:3) и переносят в полиэтиленовую банку. Полученный раствор следует хранить не более 6 месяцев.

10.3.9 Для приготовление рабочих градуировочных растворов сурьмы с массовыми концентрациями 10,0; 20,0; 50,0; 70,0; 100,0 $мкг/дм^3$ в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ переносят соответствующие

аликвоты исходного градуировочного раствора сурьмы (таблица 3) и доливают до метки в колбе раствором соляной кислоты (1:3). Рабочие градуировочные растворы следует хранить не более двух недель.

Таблица 3

Массовая концентрация исходного градуировочного раствора, мкг/дм^3	Объем аликвоты исходного градуировочного раствора, см^3	Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора, мкг/дм^3
10000	1,0	100
10000	0,5	50
10000	0,7	70
10000	0,2	20
1000	1,0	10

10.4 Разложение проб

10.4.1 Навеску пробы массой (0,30 ± 0,05) г переносят в тефлоновый стаканчик вместимостью 50 см^3, добавляют 1 см^3 концентрированной хлорной кислоты, 1 см^3 концентрированной азотной кислоты и 3 см^3 концентрированной плавиковой кислоты.

10.4.2 Смесь закрывают крышкой и нагревают в течение 1 ч на электрической плитке при температуре (50±10) °С до образования пасты.

10.4.3 Добавляют еще 2 см^3 концентрированной азотной кислоты, 3 см^3 концентрированной плавиковой кислоты и выдерживают 1 ч при температуре (90±10) °С.

Через 1 ч повышают температуру до (150±10) °С, выпаривают смесь до влажных солей, добавляют 1 см^3 концентрированной азотной кислоты, 20 см^3 бидистиллированной воды и кипятят до растворения осадка и уменьшения объема примерно в 2 раза.

10.4.4 Фильтры «белая лента» промывают последовательно раствором горячей соляной кислоты (1:3), бидистиллированной водой, раствором горячей азотной кислоты (1:3), бидистиллированной водой.

10.4.5 Раствор пробы переливают или отфильтровывают через предварительно промытый фильтр в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$. Промывают осадок на фильтре раствором азотной кислоты 0,1 N, доводят до метки в колбе бидистиллированной водой и переносят в пластиковый флакон.

10.5 Подготовка холостой пробы к анализу

10.5.1 Одновременно с пробами почв и донных отложений проводят подготовку к анализу холостой пробы. Для этого в тефлоновый стаканчик объемом 50 $см^3$ добавляют 1 $см^3$ концентрированной хлорной кислоты, 1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 3 $см^3$ концентрированной плавиковой кислоты, закрывают крышкой и нагревают в течение 1 ч при температуре (50±10) °С.

10.5.2 Добавляют еще 2 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, 3 $см^3$ концентрированной плавиковой кислоты и выдерживают 1 ч на электрической плитке при температуре (90±10) °С. Повышают температуру до (150±10) °С и выпаривают смесь до влажных солей.

10.5.3 Добавляют 1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, 20 $см^3$ бидистиллированной воды и кипятят до уменьшения объема примерно в два раза. Полученный раствор переливают или отфильтровывают через предварительно промытый фильтр в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, доводят до метки бидистиллированной водой и переносят в пластиковый флакон.

10.6 Подготовка спектрометра к работе

Подготовка спектрометра к работе проводится в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору. Измерения проводят при следующих условиях:

– длина волны, нм 217,6;

– оптическая щель, нм 0,7;

– время измерения на шаге атомизации, с ..... 3,0.

Режим работы графитовой печи для пиролитически покрытой графитовой кюветы с платформой Львова приведен в таблице 4.

Таблица 4

Наименование температурной обработки	Номер шага	Температура, °С	Время подъема температуры, с	Время выдержки температуры, с	Расход внутреннего потока аргона, $см^3$/мин
Высушивание	1 2	90 120	1 20	1 20	300 300
Озоление	3	1200	5	30	300
Атомизация	4	2300	0	4	0
Отжиг	5	2600	1	2	300
Охлаждение	6	20	5	25	300

10.7 Установление градуировочной характеристики

Установление градуировочной характеристики проводят перед каждой серией измерений массовой концентрации, а также после замены графитовой кюветы. Измерение градуировочных растворов проводят с добавкой модификатора матрицы Pd+Mg в соответствии с руководстом по эксплуатации спектрометра в следующей последовательности:

– проводят атомизацию раствора азотной кислоты 0,1 N и устанавливают нуль спектрофотометра;

– выбирают не менее пяти градуировочных растворов с таким расчетом, чтобы диапазон массовых концентраций сурьмы в них охватывал ожидаемый диапазон массовых концентраций в анализируемых пробах;

– построение градуировочного графика начинают с измерения градуировочного раствора с минимальной массовой концентрацией и

заканчивают измерением градуировочного раствора с максимальной массовой концентрацией;

– измерения каждого градуировочного раствора проводят не менее двух раз и усредняют;

– градуировочный график строят в координатах: по оси абсцисс – массовая концентрация сурьмы, мкг/дм^3, по оси ординат – средняя величина аналитического сигнала.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Выполнение измерений в режиме электротермической атомизации

11.1.1 Измерение проб проводят с добавкой модификатора матрицы в соответствии с руководстом по эксплуатации спектрометра.

11.1.2 Цикл атомизации и измерения аналитического сигнала в анализируемой пробе проводят не менее двух раз.

11.1.3 Показания спектрометра регистрируют по форме, приведенной в приложении А.

11.1.4 Если измеренная массовая концентрация превышает максимальную массовую концентацию на градуировочном графике, пробу разбавляют раствором азотной кислоты 0,1 N и повторяют измерения.

11.1.5 После измерения 10 проб проводят проверку стабильности градуировочной характеристики по среднему градуировочному раствору. Если результат отличается от величины, полученной при градуировке, более чем на 10 %, то проводят повторную градуировку.

11.2 Выполнение измерений методом стандартных добавок

11.2.1 Атомизируют аликвоту раствора азотной кислоты 0,1 N.

11.2.2 Атомизируют аликвоту пробы, разбавленной в 2 раза раствором азотной кислоты 0,1 N, и регистрируют величину аналитического сигнала А.

11.2.3 Атомизируют аликвоту пробы с добавкой равного объема градуировочного раствора с массовой концентрацией сурьмы, равной примерно половине от массовой концентрации в исследумой пробе, и регистрируют величину аналитического сигнала А.

11.2.4 Атомизируют аликвоту пробы с добавкой равного объема градуировочного раствора с массовой концентрацией сурьмы, примерно равной массовой концентрации в исследуемой пробе, и регистрируют величину аналитического сигнала А.

11.2.5 Атомизируют аликвоту пробы с добавкой равного объема градуировочного раствора с массовой концентрацией сурьмы, примерно равной удвоенной концентрации в исследуемой пробе, и регистрируют величину аналитического сигнала А.

11.2.6 Строят график зависимости величины аналитического сигнала А от массовой концентрации С сурьмы в пробах с добавками (рисунок).

Пересечение полученной прямой с осью абсцисс дает значение массовой концентрации сурьмы в исследуемой пробе с обратным знаком.

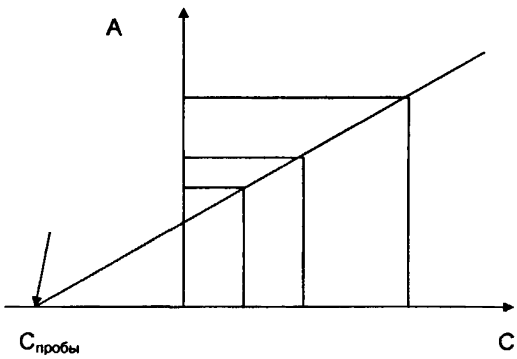

Рисунок – Зависимость аналитического сигнала А от массовой концентрации С

12 Проверка приемлемости результатов параллельных измерений

12.1 Результатом измерений массовой концентрации сурьмы $\overline{C}$, мкг/дм^3, является среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, рассчитанное по формуле

$$\overline{C} = \frac{C_1 + C_2}{2}, \quad (1)$$

где C_1, C_2 – результаты параллельных определений массовой концентрации сурьмы, мкг/дм^3.

Результаты двух параллельных определений массовой концентрации сурьмы признаются приемлемыми, если выполняется условие

$$\frac{|C_1 - C_2| \cdot 100}{\overline{C}} \le r, \quad (2)$$

где r = 22 % – предел повторяемости для двух результатов параллельных определений при массовой концентрации сурьмы от 10 до 300 мкг/дм^3 (что соответствует диапазону измерений от 1,0 до 25 мг/кг включительно в соответствии с таблицей 2).

12.2 Если условие (2) не выполняется, то измерение проводят еще раз. Результатом измерений является среднее арифметическое значение результатов трех определений, рассчитанное по формуле

$$\overline{C} = \frac{C_1 + C_2 + C_3}{3}, \quad (3)$$

где C_3 – результат третьего параллельного определения, мкг/дм^3.

Результаты трех параллельных определений массовой концентрации сурьмы признаются приемлемыми, если выполняется условие

$$\frac{|C_{max} - C_{min}|}{\overline{C}} \le CR_{0,95}, \quad (4)$$

где C_{max}, C_{min} – максимальное и минимальное значения из трех полученных результатов параллельных определений, мкг/дм^3;

$CR_{0,95}$ = 3,3· r – критический диапазон для уровня вероятности P=0,95 и n=3 (согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6, разделы 4, 5).

12.3 Если условие (4) не выполняется, то выясняют причины, устраняют их и повторяют измерения в соответствии с разделом 11.

13 Вычисление результатов измерений

Массовую долю сурьмы в пробах X, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(\overline{C} - \overline{C}_x) \cdot V}{m}, \quad (5)$$

где $\overline{C}$ – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации сурьмы в пробе, признанных приемлемыми (см. раздел 12), мкг/дм^3;

$\overline{C}_x$ – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации сурьмы в холостой пробе, признанных приемлемыми (раздел 12), мкг/дм^3;

V – объем раствора, полученный после разложения пробы (по 10.4), дм^3;

m – масса пробы, взятая на анализ, г.

14 Оформление результатов измерений

Результат измерений проб представляют в виде

$$X \pm \Delta, \quad P=0,95 \quad (6)$$

где X – массовая доля сурьмы в пробе, мг/кг;

Δ – абсолютное значение показателя точности методики, мг/кг, рассчитанное по формуле

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \quad (7)$$

где δ – показатель точности методики, %. Значение δ приведено в таблице 1.

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

15 Внутренний контроль качества результатов измерений

15.1 Общие положения

Внутренний контроль качества результатов измерений в лаборатории предусматривает:

– проверку приемлемости результатов параллельных измерений согласно разделу 12;

– контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля (ОК);

– контроль процедуры измерений с использованием метода добавок (согласно МИ 2335);

– контроль стабильности результатов измерений.

15.2 Контроль процедуры измерений проб с использованием ОК

15.2.1 Для контроля погрешности с применением ОК результат контрольного измерения аттестованной характеристики ОК сравнивают с его аттестованным значением.

Результат контрольной процедуры K_k, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$K_k = X - B, \quad (8)$$

где X – измеренное значение массовой доли сурьмы в ОК, мг/кг;

B – аттестованное значение массовой доли сурьмы в ОК, мг/кг.

15.2.2 Норматив контроля K, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_к, \quad (9)$$

где Δ_x – характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая аттестованному значению ОК.

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

$$| K_k | \le K. \qquad (10)$$

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

15.2.4 Результаты контрольной процедуры для контроля погрешности с применением ОК заносят в рабочий журнал регистрации результатов контроля погрешности, форма которого приведена в приложении Б.

15.2.5 Анализ ОК выполняют одновременно с пробами в полном соответствии с разделом 11.

15.3 Контроль процедуры измерений проб с использованием метода добавок

15.3.1 Для контроля погрешности с использованием метода добавок получают результаты контрольных измерений массовой доли сурьмы в рабочей пробе X и в рабочей пробе с внесенной известной добавкой X'.

15.3.2 Результат контрольной процедуры K_k, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$K_k = X' - X - Д, \qquad (11)$$

где $Д$ – добавка сурьмы, мг/кг.

Норматив контроля K, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta^2_{x,x'} + \Delta^2_{x,x}}, \qquad (12)$$

где $\Delta_{x,x'}$ ($\Delta_{x,x}$) – характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая массовой доле сурьмы в пробе с добавкой (рабочей пробе соответственно), мг/кг.

15.3.3 Проводят сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля.

Если результаты контрольной процедуры удовлетворяют условию,

$$| K_k | \le K, \qquad (13)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

15.3.4 Результаты контроля процедуры измерений с использованием метода добавки заносят в рабочий журнал регистрации результатов контроля погрешности, форма которого приведена в приложении В.

15.4 Контроль стабильности результатов измерений

15.4.1 Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики осуществляют в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6) и с использованием контрольных карт согласно МИ 2335.

15.4.2 Периодичность контроля и контроль стабильности результатов измерений устанавливают в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение А
(рекомендуемое)

Форма рабочего журнала регистрации результатов измерений массовой доли сурьмы

Проект:
Дата проведения анализа:

Шифр пробы	Масса пробы, г	Массовая концентрация сурьмы, мкг/дм^3				Массовая доля сурьмы X, мг/кг
		C_1	C_2	C_3	$\overline{C}$	
Холостая проба № 1	–					
ОК № 1						
Проба № 1						
Проба № 2						
Проба …						
Проба № 20						
Холостая проба № 2						
ОК № 2						
Проба № 21						
Проба № 22						
Проба № 23						
Проба …..						
Проба ….						

Оператор_____ _____
подпись расшифровка подписи

Приложение Б
(рекомендуемое)

Форма рабочего журнала регистрации результатов контроля погрешности с использованием образцов для контроля

Проект:
Дата проведения анализа:

Наименование ОК	Аттестованное значение сурьмы в ОК B, мг/кг	Массовая доля сурьмы X, мг/кг	Результат контрольной процедуры K_k, мг/кг	Норматив контроля K, мг/кг

Оператор_____ _____
подпись расшифровка подписи

Приложение В
(рекомендуемое)

Форма рабочего журнала регистрации результатов контроля погрешности с использованием метода добавок

Проект:
Добавка:
Дата проведения измерений:

Шифр пробы	Массовая доля сурьмы в пробе, мг/кг		Результат контрольной процедуры K_k, мг/кг	Норматив контроля K, мг/кг
	рабочей X	рабочей с добавкой X'		

Оператор_____ _____
подпись расшифровка подписи

Библиография

[1] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. – Л.: Гидрометеоиздат, 1983

Ключевые слова: методика измерений, сурьма, проба, почва, донные отложения, метод атомно-абсорбционной спектрометрии, аликвота

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Научно-производственное объединение «ТАЙФУН»
(ФГБУ «НПО «Тайфун»)

Победы ул., 4, г. Обнинск Калужской обл., 249038
телефон: (48439)71540, факс: (48439)40910

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений
№ 18.24–2010

Методика измерений массовой доли сурьмы в пробах почв и донных отложений методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией,

разработанная **Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун»), Победы ул., 4, Обнинск Калужской обл., 249038,**
предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в
РД 52.18.583–2011 «Методика измерений массовой доли сурьмы в пробах почв и донных отложений методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией» (30 с.)

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 «Методики (методы) измерений»:

- соответствует требованиям отбора проб почв по ГОСТ 17.4.3.01-83, проб донных отложений – по ГОСТ 17.1.5.01-80;
- соответствует требованиям к методам определения загрязняющих веществ почв по ГОСТ 17.4.3.03-85.

Показатели точности установлены по ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)-2002 и РМГ 61-2003.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов экспериментальных исследований по разработке методики измерений.

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Генеральный директор МП **В.М. Шершаков**

Приложение
к свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений
№ 18.24–2010

Метрологические характеристики
по РД 52.18.583–2011 «Методика измерений массовой доли сурьмы в пробах почв и донных отложений методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией»

Методика измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, значение которой не превышает значений показателей, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, %	Показатель* воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, %	Показатель правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая составляющая погрешности) $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики при P=0,95) $\pm\delta$, %
Сурьма	От 1,0 до 25 включ..	8,0	11	16	29

* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях.

Диапазон измерений, значения предела повторяемости и предела воспроизводимости приведены в таблице 2.

Таблица 2

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, %	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, %
Сурьма	От 1,0 до 25 включ.	22	30

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:

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

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

Алгоритм контроля исполнителем процедуры проведения измерений приведен в документе на методику измерений.

Периодичность контроля и контроль стабильности результатов измерений устанавливают в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи свидетельства 20.10.10

Начальник ЦМТР –
главный метролог ФГБУ «НПО «Тайфун» **А.Ф. Ковалев**

МП

gost.e-ecolog.ru