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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.18.571 – 2011

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ МЫШЬЯКА 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 52.18.571 – 2011

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ МЫШЬЯКА 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 № 18.19–2010 от 20.10.2010 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.18.571–2011 от 17.06.2011 г.

7 ВВЕДЕН взамен РД 52.18.571–96 «Методические указания. Определение массовой доли мышьяка 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 № 20.
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 7
8 Требования к квалификации операторов 8
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 мышьяка 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 № 18.19–2010 на 2 с.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Методика измерений массовой доли мышьяка 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 мышьяка в пробах почвы и донных отложений (далее – пробы) методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией.

1.2 Диапазон измерений массовой доли мышьяка в пробах составляет от 1,0 до 100 мг/кг.

Примечание – Верхний предел измерения массовой доли мышьяка 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

П р и м е ч а н и е – 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 мышьяка, который используется для приготовления рабочих градуировочных растворов.

3.2 **рабочий градуировочный раствор:** Раствор с известной массовой концентрацией мышьяка, 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) $\pm\delta$, %
Мышьяк	От 1,0 до 10 включ. Св. 10 до 100 включ.	12 6,0	17 8,0	39 37	56 46
* 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, %
Мышьяк	От 1,0 до 10 включ.	33	47
	Св. 10 до 100 включ.	17	22

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 – спектрометр) типа Перкин Элмер Z 3030, относительное СКО случайной составляющей погрешности при измерении массовой концентрации составляет не более 8 %;

– безэлектродная разрядная лампа для определения мышьяка с блоком питания (EDL);

– 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 мышьяка с массовой концентрацией ионов мышьяка (III) 0,100 мг/см^3, ГСО 7344–96;

– государственный стандартный образец состава чернозема типичного ГСО 2507–83, 2508–83, 2509–83;

– баня комбинированная лабораторная БКЛ мощностью (600±30) Вт;

– шкаф сушильный лабораторный типа СНОЛ ТУ 16-531-099;

– колбы мерные по ГОСТ 1770–74, исполнения 2, 2-го класса точности вместимостью 25 см^3 – 3 шт., 50 см^3 – 50 шт., 100 см^3 – 5 шт., 1000 см^3 – 5 шт.;

– стаканы по ГОСТ 25336–82 типа В исполнения 1 из термического и химически стойкого стекла номинальной емкости 200 см^3 – 2 шт., 500 см^3 – 2 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.;

– колбы по ГОСТ 25336–82, типа Кн исполнения 1, из термического и химически стойкого стекла номинальной вместимостью 50 см^3 – 50 шт., 100 см^3 – 3 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 серная особой чистоты по ГОСТ 14262–78;

– 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.;

– натрий молибденово-кислый 2-водный по ГОСТ 10931–74, ч. д. а.;

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

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

– водорода перекись особой чистоты по ТУ 2611-069-05807977–2006, 30 %-ный раствор;

– 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 мышьяка в пробах выполняют методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Метод основан на селективном поглощении атомным паром мышьяка резонансного излучения, испускаемого безэлектродной разрядной лампой. Атомизация происходит непосредственно при введении порции анализируемого раствора в электротермический атомизатор – графитовую печь.

6.2 Методика предусматривает следующие этапы:

– перевод мышьяка в раствор путем разложения проб смесью хлорной и серной кислот;

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

– расчет массовой доли мышьяка 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 ГОСТ 12.1.004 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 следует хранить 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 тщательно 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 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 и обработке их результатов могут быть допущены инженер или техник со средним специальным образованием, 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;

– 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 смеси серной и хлорной кислот (3 : 4) в термостойкий стакан вместимостью 100 $см^3$ вносят 40 $см^3$ концентрированной хлорной кислоты, осторожно добавляют 30 $см^3$ концентрированной серной кислоты.

10.3.6 Для приготовления раствора натрия молибденово-кислого, 5 %-ого в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 5,8 г натрия молибденово-кислого 2-водного, добавляют 20 $см^3$ бидистиллированной воды, перемешивают до растворения и доводят до метки бидистиллированной водой. Хранят в полиэтиленовой посуде.

10.3.7 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 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.

10.3.8 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.

10.3.9 Исходный градуировочный раствор мышьяка с массовой концентрацией 10 $мг/дм^3$ (10000 $мкг/дм^3$) готовят из ГСО состава раствора ионов мышьяка с массовой концентрацией 100 $мг/дм^3$ путем разбавления его в десять раз раствором азотной кислоты 0,1 N. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят примерно 10 $см^3$ азотной кислоты 0,1 N, 5 $см^3$ ГСО, доводят объем до метки азотной кислотой 0,1 N и

переносят в полиэтиленовую банку. Полученный раствор следует хранить не более 6 месяцев.

10.3.10 Исходный градуировочный раствор мышьяка 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 азотной кислоты 0,1 N. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят примерно 10 см^3 азотной кислоты 0,1 N, 5 см^3 исходного градуировочного раствора с массовой концентрацией 10 мг/дм^3, доводят объем до метки азотной кислотой 0,1 N и переносят в полиэтиленовую банку. Полученный раствор следует хранить не более 6 месяцев.

10.3.11 Для приготовление рабочих градуировочных растворов мышьяка с массовыми концентрациями 3,0; 10,0; 20,0; 50,0; 100,0 мкг/дм^3 в мерные колбы вместимостью 100 см^3 переносят соответствующие аликвоты исходного градуировочного раствора мышьяка (таблица 3) и доливают до метки в колбе раствором азотной кислоты 0,1 N. 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	0,2	20
1000	1,0	10
1000	0,3	3

10.4 Разложение проб

10.4.1 Навеску пробы массой (0,15 ± 0,05) г переносят в коническую колбу вместимостью 50 см^3, вносят 3 см^3 раствора натрия молибденово-

кислого 5 %-ного, 1,5 см^3 смеси серной и хлорной кислот (3:4), помещают на песочную баню, нагревают 20 мин при температуре 100 °С, повышают температуру до 160 °С и нагревают до выпадения белого или зеленоватого осадка и появления белых паров. При образовании обугленных частиц прибавляют 5–10 капель азотной кислоты концентрированной и вновь нагревают. Добавляют 20 см^3 бидистиллированной воды, нагревают до кипения, охлаждают, добавляют 3 см^3 перекиси водорода 30 %-ной, кипятят 30 мин, охлаждают, фильтруют в мерную колбу вместимостью 25 или 50 см^3, промывают осадок на фильтре раствором азотной кислоты 0,1 N и доводят до метки в колбе бидистиллированной водой.

10.4.2 Одновременно готовят холостую пробу. Для этого в коническую колбу вместимостью 50 см^3 вносят 3 см^3 раствора натрия молибденово-кислого 5 %-ного, 1,5 см^3 смеси серной и хлорной кислот (3:4) и нагревают на песочной бане вместе с пробами до выделения обильных белых паров. Затем добавляют 20 см^3 бидистиллированной воды, нагревают до кипения, охлаждают, добавляют 3 см^3 перекиси водорода 30 %-ной, кипятят 30 мин, охлаждают, фильтруют в мерную колбу вместимостью 25 или 50 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой.

10.5 Подготовка спектрометра к работе

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

– длина волны, нм 193,7;

– 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	90 140	1 20	20 20	300 300
Озоление	3	1300	5	20	300
Атомизация	4	2300	0	5	0
Отжиг	5	2650	1	2	300
Охлаждение	6	20	5	25	300

10.6 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 спектрометра;

– выбирают не менее пяти градуировочных растворов с таким расчетом, чтобы диапазон массовых концентраций мышьяка 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 мышьяка, мкг/дм^3, по оси ординат – средняя величина аналитического сигнала.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Порядок выполнения 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 Порядок выполнения 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 мышьяка, 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 мышьяка, 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 мышьяка, 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 мышьяка в пробах с добавками (рисунок).

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

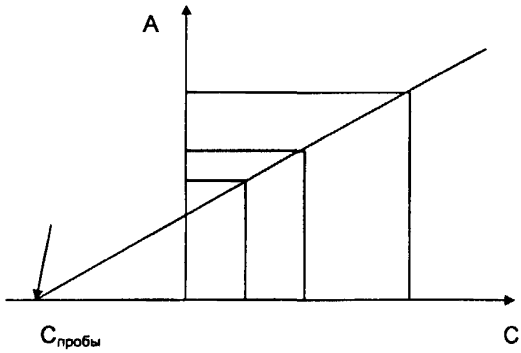

Рисунок – Зависимость аналитического сигнала А от массовой концентрации С

12 Проверка приемлемости результатов параллельных измерений

12.1 Результатом измерений массовой концентрации мышьяка $\overline{C}$, 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 мышьяка, мкг/дм^3.

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

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

где r = 33 % – предел повторяемости для двух результатов параллельных определений при массовой концентрации мышьяка от 2 до 20 мкг/дм^3 (что соответствует диапазону измерений от 1,0 до 10,0 мг/кг включительно) или r = 17 % при массовой концентрации мышьяка свыше 20 до 200 мкг/дм^3 (что соответствует диапазону измерений свыше 10,0 до 100 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 мышьяка 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 мышьяка 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 мышьяка в пробе, признанных приемлемыми (см. раздел 12), мкг/дм^3;

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

V – объем раствора 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

$$X \pm \Delta, \quad (6)$$

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

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

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

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

Если массовая доля мышьяка в пробе ниже нижней границы диапазона измерений, производят следующую запись: «Массовая доля мышьяка 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

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

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

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

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

$$K = \Delta_к, \quad (9)$$

где $\Delta_к$ – 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

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

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 мышьяка 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

$$K_k = X' - X - Д, \quad (11)$$

где $Д$ – добавка мышьяка, мг/кг.

Норматив контроля K, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,х} + \Delta^2_{л,д}}\ , \qquad (12)$$

где $\Delta_{л,х}$ ($\Delta_{л,х}$) – характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая массовой доле мышьяка 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,

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

то 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 мышьяка

Проект:
Дата проведения анализа:

Шифр пробы	Масса пробы, г	Массовая концентрация мышьяка, мкг/дм^3				Массовая доля мышьяка 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 мышьяка в ОК B, мг/кг	Массовая доля мышьяка 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 мышьяка 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, мышьяк, 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
№ 18.19–2010

Методика измерений массовой доли мышьяка 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 52.18.571–2011 «Методика измерений массовой доли мышьяка 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
№ 18.19–2010

Метрологические характеристики

по РД 52.18.571–2011 «Методика измерений массовой доли мышьяка 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) $\pm\delta$, %
Мышьяк	От 1,0 до 10,0 включ.	12,0	17,0	39	56
	Св.10,0 до 100,0 включ.	6,0	8,0	37	46
* 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, %
Мышьяк	От 1,0 до 10,0 включ.	33	47
	Св.10,0 до 100,0 включ.	17	22

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» **Ковалев**

gost.e-ecolog.ru