ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ЭКОЛОГИИ

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

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ (ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ) МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ В ТВЕРДЫХ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛАХ АТОМНО-АБСОРБЦИОНЫМ МЕТОДОМ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ГЕНЕРАЦИЕЙ ГИДРИДОВ

ПНД Ф 16.1:2.2:3.17-98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Москва 1998 г.
(издание 20004 г.)

gost.e-ecolog.ru

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика предназначена для определения мышьяка и сурьмы в горных породах, рудном и нерудном минеральном сырье, продуктах его обогащения и переработки, отвалах, промышленных отходах горнодобывающего, строительного и теплоэнергетического производства: почвах, илах, донных отложениях при содержании от 0,2 до 20 мг/кг.

1 ПРИНЦИП МЕТОДА

Методика основана на образовании арсина и стибина после разложения анализируемой пробы и переведения ее в раствор, введении арсина и стибина потоком аргона в нагретый кварцевый атомизатор и измерении величины атомного поглощения атомами определяемых элементов, образующимися в процессе термической диссоциации водородных соединений элементов.

В качестве восстановителя мышьяка и сурьмы до арсина и стибина использован боргидрид натрия $NaBH_4$, который является эффективным восстановителем и не содержит мышьяк и сурьму выше предела их обнаружения данным методом.

Реакция восстановления мышьяка протекает следующим образом:

$$NaAsO_2 + NaBH_4 + HCl\ ДД \rightarrow AsH_3 + NaBO_2 + NaCl + H_2$$

Для полного восстановления Sb(V) до Sb(III) необходимо ввести дополнительный восстановитель - 10%-ный раствор KI, содержащий 1%-ную аскорбиновую кислоту.

На атомно-абсорбционное определение мышьяка и сурьмы с предварительным выделением гидридов оказывают влияние следующие факторы: температура атомизации; количество раствора, помещенного в реактор; кислотность анализируемого раствора; концентрация основного и дополнительного восстановителя и расход аргона на стадиях продувки и процесса гидрообразования.

С ростом температуры процесс атомизации резко возрастает, достигая максимума при 850-900°С для As и 900-1000°С для Sb (приложение 1, рис.1а)

Количество раствора, помещаемого в реактор, является критическим параметром для мышьяка и мало существенным для сурьмы (приложение 1, рис. 1б). Обычно используют 5 или 10 $см^3$ раствора, что обеспечивает достаточную чувствительность и точность определения этих элементов

Изменение кислотности раствора в интервале 0,1-6,0 М по HCl для мышьяка и 0,3-5,0 М по HCl для сурьмы не оказывает влияния на процесс гидрообразования (приложение 1, рис.1в). Кислотность анализируемых и стандартных растворов должна быть одинаковой (в настоящей методике используют растворы кислотностью 0,4 М по HCl).

С увеличением концентрации раствора боргидрида натрия возрастает степень перехода As в AsH_3 и Sb в SbH_3 (приложение 1, рис. 1г). При использовании 5 или 10%-ного раствора восстановителя чувствительность определения мышьяка и сурьмы практически не меняется, что свидетельствует о полноте процесса гидрообразования в этих условиях (10%-ный раствор применяют при анализе растворов, содержащих мешающие элементы (п.9.)).

Расход аргона в процессе гидрообразования существенно влияет на чувствительность и точность определения мышьяка и в меньшей степени - на определение сурьмы (приложение 1, рис. 1д).

С увеличением потока аргона атомное поглощение мышьяка резко падает, причем максимальная чувствительность наблюдается при минимальном его расходе. Точность определения зависит также от расхода аргона на стадии продувки.

Для предварительного восстановления Sb (V) до Sb (III), а также для повышения избирательности определения мышьяка и сурьмы используют дополнительный восстановитель - 10%-ный раствор йодида калия, содержащего 1%-ную аскорбиновую кислоту.

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Наименование определяемого компонента и диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
Мышьяк от 0,2 до 20 вкл.	21	30	60
Сурьма от 0,2 до 20 вкл.	21	30	60

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОЛМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерений, оборудование и материалы

- Атомно-абсорбционный спектрофотометр любой марки, имеющий в комплекте гидридную установку в следующей комплектации:

- Атомизатор (электронагреваемая кварцевая ячейка со съемными кварцевыми окнами с регулировкой температуры до 1000^0);

- Аналитический модуль (полипропиленовый реакционный сосуд на 100 $см^3$, магнитная мешалка с устройством для перемешивания пробы);

- Контролирующий модуль (4 аналитические программы с временным интервалом от 50 до 120 сек.).

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

- Гири, ГОСТ 7328-2001.

- Лампы спектральные, излучающие спектр мышьяка (сурьмы).

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

- Колбы мерные 1-50 (100, 1500)-2, ГОСТ 1770-74.

- Цилиндры мерные 1-10, ГОСТ 1770-74.

- Стаканы В-1-300 ТХС, ГОСТ 25336-82.

- Тигли стеклоуглеродные СУ-2000.

- Стаканы полиэтиленовые.

- Полиэтиленовые сосуды с завинчивающейся крышкой.

- Муфельная печь любого типа.

-Плитка электрическая, ГОСТ 14919-83.

- Государственные стандартные образцы состава ГСО с аттестованным содержанием мышьяка и сурьмы от 0,2 до 20 мг/кг, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (табл.1). ГСО должны быть близкими по составу и содержанию мышьяка и сурьмы к анализируемым пробам.

- Стандартные образцы состава растворов сурьмы и мышьяка с погрешностью аттестованного значения не более 1% при P=0,95. Массовые концентрации в стандартном образце раствора должны быть не менее 0,5 мг/см^3 и не более 2,0 мг/см^3

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

3.2 Реактивы и материалы

- Соляная кислота, ГОСТ 3118-77.
- Аскорбиновая кислота, ТУ 42-26-68-89.
- Натрия гидроксид, ГОСТ 4328-77.
- Трилон Б, ГОСТ 10652-73.
- Калия иодид, ГОСТ 4232-74.
- Калия перманганат, ГОСТ 20490-75.
- Натрия боргидрид $NaBH_4$, ТУ-6-02-656.
- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.
- Вода бидистиллированная. В стеклянную колбу аппарата для получения бидистиллята наливают дистиллированную воду, добавляют 2-3 см^3 щелочного раствора перманганата калия и осуществляют перегонку. Хранят не более 10 дней в полиэтиленовой посуде.

- Аргон, ГОСТ 10197-70, в баллоне, снабженном редуктором.

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч. Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже ч.д.а.

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

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

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

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

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой атомно-абсорбционного анализа, изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами и освоивший настоящую методику выполнения измерений.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

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

7 ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб почвы проводят в соответствии с ГОСТ 17 4.3.01-83; ГОСТ 17.4.4.02 -84 и ГОСТ 28168-89, донных отложений по ГОСТ 17.1.5.01-80.

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

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

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

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора к работе

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

Прибор должен быть поверен.

Блок-анализатор устанавливается на месте узла горелки и состоит из прогреваемой кварцевой ячейки, магнитной мешалки и узла реакционного сосуда. Кварцевая трубка (атомизатор) герметично закрыта с двух сторон кварцевыми стеклами, закрытая система предотвращает воспламенение водорода на концах трубки и способствует увеличению стабильности и воспроизводимости результатов определения.

Блок-управления состоит из насоса для реагентов ($NaBH_4$), регулятора потока инертного газа, источника питания для нагревателя ячейки и автоматического устройства выполнения программы.

Имеются четыре аналитические программы, каждая из которых включает в себя следующие операции: удаление воздуха из системы путем продувания ее аргоном, включение самописца и мешалки, введение раствора боргидрида натрия, переключение потока инертного газа на другой режим и выключение цикла.

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Соляная кислота, разбавленная 1:30.

К 300 $см^3$ дистиллированной воды прибавляют 10 $см^3$ соляной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.2 Соляная кислота, разбавленная 1:60.

К объему соляной кислоты, разбавленной 1:30 прибавляют равный объем дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.3 Натрия гидроксид, 2,5 и 10%-ные растворы.

Навеску соответственно 2,5 г (10 г) гидроксида натрия помещают в полиэтиленовый (или тефлоновый) стакан и растворяют в 100 $см^3$ бидистиллированной воды, хранят в полиэтиленовом сосуде с завинчивающейся крышкой. Признаком непригодности раствора к применению является его помутнение.

8.2.4 Натрия боргидрид $NaBH_4$, 5 и 10%-ные растворы.

Навеску соответственно 5 г (10 г) боргидрида натрия помещают в полиэтиленовый или тефлоновый стакан, растворяют в 100 $см^3$ 2,5%-ного водного раствора гидроксида натрия и фильтруют. Раствор готовят в день применения.

8.2.5 Калия йодид, 10%-ный раствор, содержащий аскорбиновую кислоту и трилон Б.

Раствор KI используют в качестве восстановителя. Навеску 5 г йодида калия, 0,5 г аскорбиновой кислоты и 7,5 г трилона Б растворяют в 50 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:30. Раствор готовят в день применения.

8.3 Приготовление градуировочных растворов

8.3.1 Приготовление рабочих растворов А с концентрацией мышьяка и сурьмы 0,1 мг/$см^3$.

Вскрывают стеклянные ампулы стандартных образцов состава растворов с концентрацией 1,0 мг/$см^3$. Отбирают пипеткой по 5,0 $см^3$ каждого стандартного образца растворов металлов и помещают в отдельные мерные колбы вместимостью 50 $см^3$, доводят объем до метки раствором соляной кислоты (1:30), перемешивают. Рабочий раствор А мышьяка устойчив в течение 6 месяцев, сурьмы - 3-х месяцев. Раствор должен быть прозрачным, без помутнения.

8.3.2 Приготовление рабочих растворов Б определяемых элементов с концентрацией 0,01 мг/см^3.

В мерные колбы на 100 см^3 отбирают пипеткой по 10 см^3 растворов А, доливают до метки соляной кислотой (1:30) и перемешивают.

Срок хранения 20 дней.

8.3.3 Приготовление рабочих растворов В, Г, Д с концентрацией соответственно 1,0; 0,1; 0,01 мкг/см^3.

Растворы В, Г и Д готовят как раствор Б, последовательно разбавляя каждый вновь приготовленный раствор соляной кислотой (1:30).

Растворы В, Г и Д готовят в день применения.

8.4 Построение градуировочных графиков

Стандартные растворы для градуировочных графиков готовят в день применения из растворов Г и Д, разбавляя их соляной кислотой (1:30).

При определении мышьяка в реактор помещают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 см^3 раствора Д, содержащего 0,01 мкг мышьяка (что соответствует 5, 10, 20, 30, 40, 50 и 60 нг мышьяка) и далее поступают так, как указано ниже (см. "Подготовка растворов к измерению" п. 10.2.)

При определении сурьмы в реактор помещают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 7,0 см^3 раствора Д, содержащего 0,01 мкг сурьмы и 1,0; 2,0 см^3 раствора Г, содержащего 0,1 мкг сурьмы (что соответствует 5, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 100 и 200 нг сурьмы) и далее поступают так, как указано ниже (см. "Подготовка растворов к измерению" п. 10.2.)

Каждый приготовленный раствор измеряют по два раза, находят среднее значение результатов измерения и строят градуировочный график в координатах С и А, где С - среднее из двух содержание определяемого элемента в стандартных растворах, мкг/см^3; А - атомное поглощение в относительных единицах.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проверяют не реже одного раза в месяц или при смене реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3-х образцов, отвечающих по содержанию определяемого компонента приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

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

$$| X - C | \le 1{,}96 \cdot C \cdot 0{,}01 \cdot \sigma_{R_л},$$

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

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

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

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

Значения σ_R приведены в таблице 1.

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

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

9 УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

На атомное поглощение мышьяка и сурьмы могут влиять некоторые элементы, в частности такие, которые образуют летучие гидридные соединения. Помехи при этом могут возникать как в газовой, так и в водной (в реакторе) фазах за счет образования смешанных гидридов, взаимодействия с атомарным водородом, образования устойчивых интерметаллических соединений, а также восстановления элементов основы до металла.

Влияние этих элементов можно устранить разбавлением анализируемого раствора, так как важно не соотношение определяемого и матричного компонентов, а абсолютное количество последнего в момент гидрообразования. Избирательность определения повышается с увеличением концентрации раствора боргидрида натрия (до 10%), а также при введении комплексообразователей - трилона Б и аскорбиновой кислоты.

Определению мышьяка не мешают: до 8,5 мг SiO_2; до 5 мг Al_2O_3, CaO, MgO; до 1 мг Fe и Ti; до 100 мкг Cr_2O_3; до 50 мкг Zn, Cd, Cu, Mn, Co, Bi, Pb (каждого); до 10 мкг Se и Ni; до 5 мкг Te и Ge; до 2 мкг Sn и 0,2 мкг Sb, содержащихся в 10 $см^3$ раствора, помещенного в реактор. Увеличение концентрации раствора боргидрида натрия до 10% позволяет выполнять определение мышьяка при содержании сурьмы до 1 мкг в 10 $см^3$ раствора (что в пересчете на исходную навеску составляет 0,01% сурьмы).

Граница допустимых содержаний никеля, марганца и алюминия снижается в отсутствии дополнительного восстановителя. Содержание в растворе 10 мкг никеля и более 2 мкг олова занижает атомное поглощение мышьяка.

В присутствии олова может наблюдаться "эффект памяти", то есть трудно устранимый остаточный сигнал от предыдущего анализа.

Этот эффект можно устранить снижением кислотности анализируемого раствора в два раза, что не отражается на чувствительности определения мышьяка.

Определению мышьяка не мешают анионы: до 50 мг SO_4^{2-}; до 100 мг NO_3^- и до 10 мг HPO_4^{2-} в 10 $см^3$ анализируемого раствора. Введение в реактор наряду с раствором соляной кислоты дополнительно азотной, серной и фосфорной кислот завышает результаты определения мышьяка, и это необходимо учитывать при подготовке раствора к анализу.

Определению сурьмы не мешают: до 8,5 мг SiO_2; до 5 мг Al_2O_3, CaO, MgO; до 1 мг Fe и Ti; до 250 мкг Cr_2O_3; до 50 мкг Zn, Cd, Cu, Mn, Co (каждого); до 10 мкг As, Bi, Pb, Se, Te, Ge и до 2 мкг Ni и Sn, содержащихся в 10 $см^3$ раствора, помещенного в реактор.

Присутствие в анализируемом растворе более 2 мкг никеля и олова, а также 10 мкг мышьяка занижает атомное поглощение сурьмы. Введение дополнительного количества 10%-ного раствора йодида калия, содержащего 1%-ную аскорбиновую кислоту, а также 15%-ного раствора трилона Б, позволяет увеличить количество никеля в реакторе до 50 мкг и более. Определению сурьмы не мешают анионы: до 80 мг NO_3^- и до 50 мг SO_4^{2-} и HPO_4^{2-} в 10 $см^3$ раствора.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Разложение пробы

Навеску 0,10-0,25 г пробы, истертой до крупности менее 0,074 мм, помещают в стеклоуглеродный тигель, засыпают 2 г гидроксида натрия и сплавляют 10 мин в муфельной печи при 600°С. Тигель сначала помещают на край печи до расплавления щелочи, затем вынимают из печи, перемешивают расплавленную щелочь с пробой, передвигают тигель в середину печи и плавят еще 10 мин

Плав выщелачивают горячей (~60-80°С) водой, раствор с осадком гидроксидов переводят в стакан на 300 $см^3$, стенки тигля обмывают 2-3 раза несколькими каплями соляной кислоты для растворения остатков плава, присоединяют к раствору в стакане, закрывают стакан стеклом, приливают 7 $см^3$ соляной кислоты и осторожно нагревают на электрической плитке до просветления раствора, время от времени перемешивая содержимое стакана стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха. Затем стакан снимают с плитки, дают остыть, раствор переносят в мерную колбу на 100 $см^3$, обмывают стенки стакана 3-5 раз водой, присоединяют к раствору в колбе, доливают до метки водой и перемешивают.

10.2 Подготовка растворов к измерению

Атомно-абсорбционное определение мышьяка и сурьмы выполняют из разных аликвотных частей.

В реактор помещают 2-9 $см^3$ (в зависимости от предполагаемого содержания определяемого элемента) приготовленного анализируемого раствора, в случае необходимости (если раствора менее 9 $см^3$) доливают до 9 $см^3$ соляной кислотой (1:30), приливают пипеткой 1 $см^3$ раствора йодида калия, содержащего 1%-ный раствор аскорбиновой кислоты и 15%-ный раствор трилона Б, и перемешивают. При определении сурьмы раствор перед измерением выдерживают 2 мин.

10.3 Измерение атомного поглощения мышьяка и сурьмы

Атомное поглощение приготовленных растворов мышьяка и сурьмы измеряют методом "трех эталонов" в условиях, приведенных в табл.2.

Аналогично измеряют атомное поглощение растворов холостого опыта и стандартных растворов для построения градуировочного графика.

Содержание мышьяка (сурьмы) в анализируемом растворе находят по градуировочному графику, построенному по результатам измерения стандартных растворов.

Таблица 2

Аналитические параметры для атомно-абсорбционного определения мышьяка и сурьмы методом гидридной генерации на установке MHS-1

N	Параметры	Значения	
		As	Sb
1.	Резонансная линия, нм	193,7	217,6
2.	Ширина щели, нм	0,7	0,2
3.	$T_{атом.}$, °С	850-900	900-1000
4.	Кислотность	1:30	1:30
5.	C_{NaBH4}, 6%	5/10/	5/10/

При анализе проб неизвестного, а также сложного состава атомное поглощение измеряют по методу добавок, содержание определяемых элементов находят графически или рассчитывают по формулам.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание определяемого элемента в пробе (X,мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C_1}{H \times V_{ал}}, \text{ где}$$

C_1 - содержание определяемого элемента, найденное по градуировочному графику с учетом результата холостого опыта, мкг/см^3;

$V_{ал}$ - аликвотная часть раствора, взятая для измерения, $см^3$;

Н - навеска пробы, г.

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости.

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерения, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3

Таблица 3

Значения предела воспроизводимости при вероятности Р=0,95

Наименование определяемого компонента и диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Мышьяк от 0,2 до 20 вкл.	84
Сурьма от 0,2 до 20 вкл.	84

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

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, мг/кг, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

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

Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, P=0,95,

при условии $\Delta_л < \Delta$, где

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

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

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

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

13.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода варьирования навески

Образцами для контроля являются рабочие пробы твердых сыпучих материалов.

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| X' - X \right|$$

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

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

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

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

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

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (1)$$

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | C_0 - C |$$

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

С – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля *К* рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л,$$

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

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (2)$$

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

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

Приложение 1

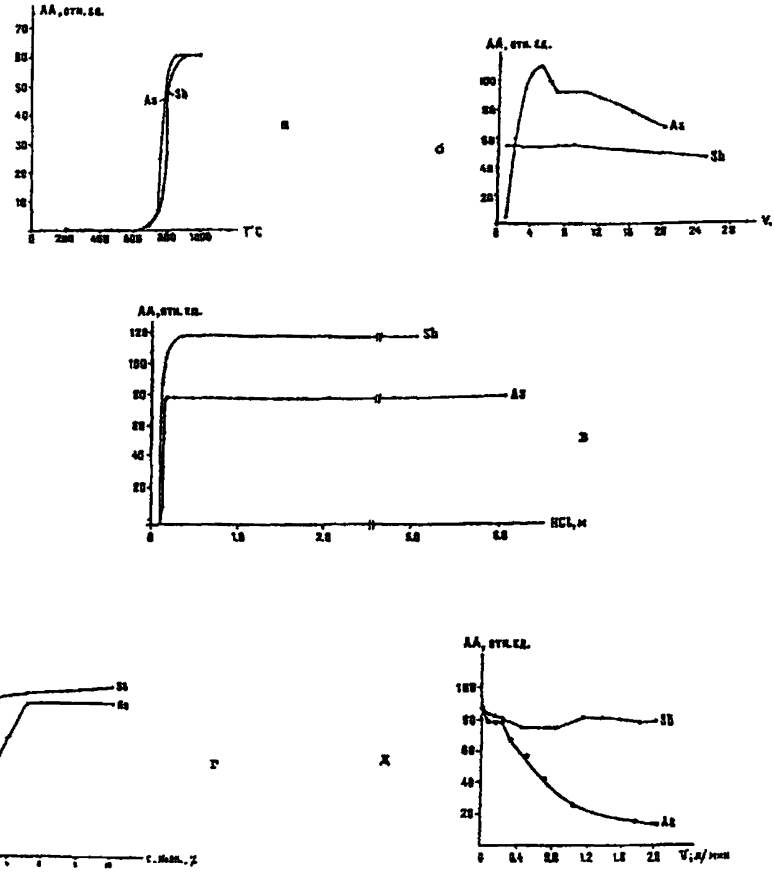

Рис. 1. Зависимость атомного поглощения As и Sb (массой 50 мкг) от температуры атомизации (а), количества раствора, дозируемого в реактор (б), кислотности раствора (в), концентрации раствора $NaBH_4$ (г) и расхода аргона на стадии гидрообразования (д).

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, каб. 224

Факс: (343) 350-21-17
Телефон: (343) 350-22-95
E-mail: metod224@uniim.ru

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia

Fax: (343) 350-21-17
Phone: (343) 350-22-95
E-mail: metod224@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.13.06.274 / 2004
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой доли (валового содержания) мышьяка и сурьмы в твердых сыпучих материалах атомно-абсорбционным методом с предварительной генерацией гидридов,*
разработанная *Всероссийским научно-исследовательским институтом минерального сырья им.Н.Ф.Федоровского (ВИМС, г. Москва),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*

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

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

Наименование определяемого компонента и диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %
Мышьяк от 0.2 до 20 вкл.	21	30	60
Сурьма от 0.2 до 20 вкл.	21	30	60

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

Наименование определяемого компонента и диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Мышьяк от 0.2 до 20 вкл.	84
Сурьма от 0.2 до 20 вкл.	84

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).
Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.
Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются требованиями по качеству лаборатории.
4. Дата выдачи свидетельства 30.06.2004 г.

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

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1-2002 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.13.06.274/2004 в МВИ внесены изменения (*Протокол № 9 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ МПР России» от 12.10.2004*).

gost.e-ecolog.ru