ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»

В.В. Новиков
24 августа 2015 г.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ ДОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ (ЖЕЛЕЗО, КАДМИЙ, АЛЮМИНИЙ, МАГНИЙ, МАРГАНЕЦ, МЕДЬ, НИКЕЛЬ, КАЛЬЦИЙ, ХРОМ, ЦИНК) В ПРОБАХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ (ШЛАКОВ, ШЛАМОВ, МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА) АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 16.3.24-2000

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(издание 2015 г.)

gost.e-ecolog.ru

Методика измерений аттестована ФГУП «УНИИМ», рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики введено в действие взамен ПНД Ф 16.3.24-2000 (издание 2005г) и действует до выхода нового издания. Порядковый номер регистрации в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений ФР. _____

Заместитель директора ФБУ «ФЦАО» А.Б.Сучков

Область применения

Настоящий документ устанавливает методику измерений (количественного химического анализа) массовых долей металлов в пробах отходов (шламов, шлаков) цветной, черной металлургии атомно-абсорбционным методом.

Определение металлов в обозначенных отходах распространяется на кислоторастворимые формы металлов, входящие в состав отходов.

Примечание – С учетом априорной информации о компонентном составе отхода результат измерений массовой доли металла может характеризовать его валовое содержание. Например, если в отходах кислоторастворимые формы составляют 96-98 % от общего содержания металлов, результаты измерений с учетом оценок погрешности характеризуют валовые содержания металлов.

Диапазоны измерений массовых долей металлов приведены в таблице 1. Свидетельство об аттестации методики № 222.0014/01.00258/2015, выданное 13.02.2015 г. ФГУП «УНИИМ».

Таблица 1

Диапазоны измерений массовых долей металлов

Наименование определяемого металла	Массовая доля определяемого металла, %	
	Без концентрирования	С концентрированием
Железо	0,1-25,0	-
Кадмий	0,01-5,0	0,0001-0,25
Алюминий	0,01-20,0	-
Магний	0,05-30,0	-
Марганец	0,05-5,0	0,001-0,05
Медь	0,025-25,0	0,001-0,025
Никель	0,05-10,0	0,001-0,5
Кальций	0,1-25,0	-
Хром	0,01-50,0	-
Цинк	0,025-20,0	0,001-0,025

1 Принцип метода

Атомно-абсорбционный метод основан на распылении растворов анализируемых проб в пламя горелки атомизатора и измерении соответствующих им абсорбционных сигналов. При определении содержаний металлов, близких к пределу обнаружения, их можно сконцентрировать непосредственно в процессе измерения. Концентрирование производится автоматически путем накопления

определяемого металла в течение 1-й и более минут на микроколонке с хелатным сорбентом, через который пропускается раствор пробы, затем концентрат в течение 10-30 секунд вводится в пламя атомизатора. В результате достигается снижение предела обнаружения в 10-50 раз, нижний предел измерений тоже снижается.

Примечание - Допускается концентрирование другим возможным способом, что предусматривает обязательное проведение оценки пригодности методики измерений до ее фактического применения с целью подтверждения достоверности получаемых результатов измерений в установленных диапазонах измерений и соответствующих границах относительной погрешности, приведенных Таблице 2.

2 Приписанные характеристики погрешностей измерений

Методика измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Наименование определяемого компонента, диапазон измерений, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_{r\,отн.}$, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_{R\,отн.}$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), ±δ, %
1	2	3	4
Алюминий (без концентрирования)			
от 0,01 до 1,0 вкл.	12	22	44
св. 1,0 до 20,0 вкл.	6	11	22
Железо (без концентрирования)			
от 0,1 до 25,0 вкл.	11	19	38
Кадмий (с концентрированием)			
от 0,0001до 0,25 вкл.	14	24	48
Кадмий (без концентрирования)			
от 0,01 до 0,2 вкл.	10	18	36
св. 0,2 до 5,0 вкл.	5	9	18
Кальций (без концентрирования)			
от 0,1 до 2,0 вкл.	8	13	26
св. 2,0 до 25,0 вкл.	5	8	16

1	2	3	4
Магний (без концентрирования) от 0,05 до 0,5 вкл. св. 0,5 до 30,0 вкл.	 10 7	 17 12	 34 24
Марганец (с концентрированием) от 0,001 до 0,05 вкл. Марганец (без концентрирования) от 0,05 до 0,5 вкл. св. 0,5 до 5,0 вкл.	 15 12 6	 25 20 10	 50 40 20
Медь (с концентрированием) от 0,001 до 0.025 вкл. Медь (без концентрирования) от 0,025 до 0,5 вкл. св. 0,5 до 25,0 вкл.	 13 10 5	 23 17 8	 46 34 16
Никель (с концентрированием) от 0,001 до 0,5 вкл. Никель (без концентрирования) от 0,05 до 0,5 вкл. св. 0,5 до 10,0 вкл.	 13 13 6	 23 23 11	 46 46 22
Хром (без концентрирования) от 0,01 до 50.0 вкл.	 5	 9	 18
Цинк (с концентрированием) от 0,001 до 0,025 вкл. Цинк (без концентрирования) от 0,025 до 0,5 вкл. св. 0,5 до 20,0 вкл.	 12 12 6	 22 22 11	 44 44 22

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- при оценке квалификации лабораторий;
- при внедрении методики измерений в конкретной лаборатории.

3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

3.1 Средства измерений, стандартные образцы и вспомогательное оборудование

- анализатор «Спектр-5» (Рег. № по Госреестру СИ 13743-99);
- проточно-инжекционный блок (концентратомер) 5Б2.064.014 ТУ;

- лампы полого катода типа ЛС-11 или другие, соответствующие определяемым металлам;
- воздух, сжатый до давления не менее 300 кПа (3 атм.), ГОСТ 17433;
- газы сжатые и сжиженные в баллонах:
  ацетилен газообразный по ГОСТ 5457
  пропан-бутановая смесь по ГОСТ 15860 или бытовой газ из городской сети при давлении не менее 1,5 атм.
  закись азота при давлении не менее 5 атм.;
- весы лабораторные утвержденного типа, класс точности (I) или (II), с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 250 г, ГОСТ Р 53228-2008;
- Стандартные образцы утвержденных типов (ГСО, МСО) с аттестованной массовой концентрацией иона металла, номинальные значения 1 мг/см^3 или 10 мг/см^3 для алюминия, кадмия, железа, кальция, магния, марганца, меди, никеля, хрома, цинка. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации не более 1% при P=0,95.
- пипетки вместимостью 1; 2; 5; 10; 20 см^3 по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169;
- колбы мерные вместимостью 50; 100; 250; 500; 1000 см^3 по ГОСТ 1770;
- цилиндры мерные вместимостью 50; 100; 1000 см^3 по ГОСТ 1770;
- шкаф сушильный общелабораторного назначения, обеспечивающий поддержание температуры t=(105±2)°С;
- плитки электрические по ГОСТ 14919;
- холодильник;
- эксикатор;
- шпатели пластмассовые по ГОСТ 19126;
- фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента», «белая лента» по ТУ 6-09-1678;
- бумага индикаторная универсальная для контроля pH по ТУ 6-09-1181.

Примечание:

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

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

3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.2 Посуда

- стаканы химические вместимостью 100; 250; 1000 см^3 по ГОСТ 25336;
- стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 1770;
- ступка фарфоровая с пестиком по ГОСТ 9147;
- чашки фарфоровые по ГОСТ 9147;
- банки из стекла или полиэтилена с широким горлом и притертыми или винтовыми крышками вместимостью 1000 см^3.

3.3 Реактивы

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709, бидистиллированная или деионизированная по ГОСТ Р 52501 (ИСО 3696) 2 степени чистоты;
- кислота азотная по ГОСТ 4461;
- кислота уксусная по ГОСТ 61;
- кислота соляная по ГОСТ 3118;
- аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117.

Все реактивы должны быть квалификации ч.д.а. или более высокой.

4 Условия безопасного проведения работ и экологической безопасности

Помещение, в котором проводится анализ, должно быть оборудовано общеобменной приточной вентиляцией.

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

При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019, а так же требования, изложенные в технической документации на оборудование.

Организация обучения работающих проводится по ГОСТ 12.0.004.

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

Утилизация отработанных проб, реактивов должна осуществляться в соответствии с действующими в лаборатории (на предприятии) нормативными (локальными) документами.

5 Требования к квалификации операторов

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий методикой атомно-абсорбционного анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации анализатора и настоящий документ, а также показавшего удовлетворительные результаты при выполнении процедур контроля качества результатов измерений при освоении метода.

6 Условия выполнения измерений

Измерения проводятся в следующих лабораторных условиях:

Температура окружающего воздуха (20±5) °С;

Атмосферное давление (97,3-104,6) кПа, (730-780) мм рт. ст.;

Относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре 25°С;

Частота переменного тока (50±1) Гц;

Напряжение в сети (220±10) В.

7 Отбор проб

Для отбора, хранения и транспортировки проб следует применять ёмкости из химически инертных материалов для компонентов шламов, шлаков (стекло, полиэтилен). Банки должны иметь навинчивающиеся или притертые крышки. Полиэтиленовые пакеты с отобранными пробами завязываются узлом.

Ёмкости для отбора проб должны быть пронумерованы.

Перед отбором проб отходы подвергают наружному осмотру для визуального определения их однородности и влажности.

Для отбора проб выбираются одна или несколько пробных площадок размером не более 1х1 м.

Со шламонакопителей (мест складирования отходов) отбираются единичные пробы методом конверта – в 4-х углах площадки и центре участка.

Инструмент для отбора проб – фарфоровый шпатель или шпатель из прочной пластмассы. При отборе из нижних слоев можно применять инвентарь из любой стали, при этом слой шлама, соприкасающийся с металлом, необходимо отбросить.

При содержании отходов в контейнерах, пробы отбираются при высоте до 0,5 м – из одного слоя, более 0,5 м – из всех слоев (через 0,5 м).

Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг.

Пробы хранят в условиях, обеспечивающих их сохранность и предохраняющих от перепадов температуры.

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

- цель анализа;
- сведения об отходе:
  наименование отхода; технологический процесс, при котором образуется отход; основные химические соединения, входящие в состав отхода; специфические свойства отхода; наименование отхода в соответствии с федеральным классификатором;
- место, время, дата отбора;
- номер пробы;
- количество емкостей, в которые отобраны пробы;
- масса объединенной пробы;
- должность, Ф.И.О. сотрудника, в чьем присутствии произведен отбор проб;
- должность, Ф.И.О. сотрудника, отбиравшего пробу.

8 Подготовка к выполнению измерений

8.1 Подготовка прибора

Подготовку прибора (спектрофотометра атомно-абсорбционного) к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора и устанавливают аналитические параметры, значения которых приведены в таблице 3.

Таблица 3

Металл	Аналитическая линия (длина волны), нм	Пламя	Спектральная ширина щели, мм
Кадмий	228,8	Ацетилен-воздух, пропан-воздух	0,25
Медь	324,8	«-« «-«	0,25
Железо	248,3	«-« «-«	0,05
Магний	285,2	«-« «-«	0,25
Марганец	279,5	«-« «-«	0,05
Никель	232,0	«-« «-«	0,05
Цинк	213,9	«-« «-«	0,25
Хром	357,9	Ацетилен-воздух	0,05
Кальций	422,7	Ацетилен-воздух	0,05
Алюминий	309,3	Ацетилен-закись азота	0,25

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Ацетатно-буферный раствор.

77,0 г ацетата аммония растворяют в бидистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3. Добавляют 20 см^3 уксусной кислоты. Доводят объем раствора в колбе до метки бидистиллированной водой и фильтруют через двойной фильтр «синяя лента». Срок хранения реактива в закрытой емкости не более 6 мес.

8.2.2 Смесь кислот – царская водка.

Смешивают концентрированную азотную и концентрированную соляную кислоты в объемном соотношении 1:3. Раствор готовят перед применением.

8.2.3 Кислота азотная, раствор №1.

7 $см^3$ концентрированной азотной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, наполовину заполненную бидистиллированной водой, затем доводят до метки. Срок хранения реактива в закрытой емкости не более 6 мес.

8.2.4 Кислота азотная, раствор №2.

140 $см^3$ концентрированной азотной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, на половину заполненную бидистиллированной водой, затем доводят до метки. Срок хранения реактива в закрытой емкости не более 6 мес.

8.2.5 Градуировочные растворы ионов металлов.

Для каждого определяемого металла готовят серию градуировочных растворов.

Примечание – Допускается применять многоэлементные градуировочные растворы, приготовленные из соответствующих стандартных образцов утвержденных типов.

Растворы готовят из ГСО (МСО) с номинальной массовой концентрацией ионов металлов 1000 мг/$дм^3$ (1 мг/$см^3$). Раствор с массовой концентрацией ионов металлов 1 мг/$см^3$ можно приготовить из ГСО (МСО) с массовой концентрацией ионов металлов 10 мг/$см^3$.

8.2.5.1 Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией ионов металлов 10 мг/$дм^3$ (0,01 мг/$см^3$): в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят 0,5 $см^3$ ГСО и доводят объем в колбе до метки раствором азотной кислоты №1. Срок хранения в холодильнике при 4-8 °С не более 1 месяца.

8.2.5.2 Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией ионов металлов 1,0 мг/$дм^3$ (0,001 мг/$см^3$): в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят 5 $см^3$ раствора с массовой концентрацией ионов металлов 0,01 мг/$см^3$ и доводят объем в колбе до метки раствором азотной кислоты №1. Срок хранения в холодильнике при 4-8 °С не более 1 месяца.

Для приготовления градуировочных растворов ионов металлов с меньшим содержанием используют растворы ионов металлов с массовой концентрацией 1,0 мг/$дм^3$ (0,001 мг/$см^3$). Отбирают аликвотные объемы, переносят в мерные колбы, доводят до метки раствором азотной кислоты №1 и перемешивают. Используют свежеприготовленными.

Готовят не менее трех градуировочных растворов с содержанием металлов, охватывающим весь предполагаемый рабочий интервал измерений.

8.2.5.3 При использовании проточно-инжекционного блока pH градуировочных растворов должен быть 4-6 единиц pH. Градуировочные растворы ионов металлов готовят из раствора с массовой концентрацией 1,0 мг/дм^3 (0,001 мг/см^3).

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают аликвоту, приливают 20 см^3 ацетатно-буферного раствора и доводят до метки бидистиллированной водой.

8.3 Установление градуировочной характеристики и контроль ее стабильности

8.3.1 Градуировочную характеристику устанавливают перед выполнением рабочих измерений (См. также раздел 9). Измеряют аналитические сигналы в порядке возрастания массовой концентрации определяемого элемента у градуировочных растворов. Используя метод наименьших квадратов, устанавливают градуировочную характеристику линейного вида, например:

$$y=a\,x+b\,,$$

где y – значение аналитического сигнала в единицах измерения конкретного спектрофотометра;

x – значение массовой концентрации определяемого металла, мг/дм^3.

Примечание – Допускается установление градуировочной характеристики проводить с применением программного обеспечения спектрофотометра. указанного в эксплуатационной документации на средство измерений.

8.3.2 С целью проверки стабильности градуировочной характеристики через каждые 10 проб проводят контрольное измерение одного из градуировочных растворов, вновь приготовленного.

Градуировочная характеристика признается стабильной, если результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого металла не выходит за интервал $C\pm0{,}07\cdot C$, где C – значение массовой концентрации определяемого металла по процедуре приготовления градуировочного раствора, мг/дм^3.

8.3.3 Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного градуировочного раствора, целесообразно повторно выполнить измерение этого раствора (или аналогичного свежеприготовленного) с целью исключения результата измерения, содержащего грубый промах.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности (ошибки при приготовлении градуировочных растворов, несоблюдение условий табл. 3 и др.) и повторяют контроль с использованием других градуировочных растворов,

предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают новую градуировочную характеристику.

8.4 Подготовка проб к анализу.

8.4.1 Пробы доводят до воздушно-сухого состояния, разложив на слое бумаги на лабораторном столе. Измельчают в фарфоровой ступке, хранят в коробках или в пакетах не более 1 месяца.

8.4.2 После тщательного перемешивания пробу распределяют равномерным слоем 1 см и отбирают методом квартования.

8.4.3 При определении кислоторастворимых форм металлов две параллельные навески массой 0,2000-1,0000 г растворяют в «царской водке» (2-10 $см^3$ в зависимости от массы взятой навески), перемешивая стеклянной палочкой, и фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 50-1000 $см^3$ в зависимости от массы взятой навески, доводят до метки бидистиллированной водой. При необходимости, раствор нагревают на плитке электрической для полного растворения пробы.

При использовании проточно-инжекционного блока 25 $см^3$ подготовленной пробы доводят буферным раствором до метки в мерной колбе вместимостью 50 $см^3$. В дальнейшем при обработке результатов измерений, полученный результат умножают на 2.

8.4.4 Для пересчета навески на абсолютно-сухую пробу определяют содержание гигроскопической влаги. Для этого берут три навески одной и той же массы, помещают в предварительно подготовленные фарфоровые чашки и высушивают при t = (105±2) °С в сушильном шкафу до постоянной массы.

$$g = \frac{P_{возд.сух.} - P_{сух.}}{P_{возд.сух.}} \cdot 100\%$$

где g - массовая доля гигроскопической влаги , %

Рвозд.сух. - масса воздушно-сухой навески, г

Рсух. - масса абсолютно-сухой навески, г

$$g_{ср} = \frac{g_1 + g_2 + g_3}{3}$$

Определяют коэффициент пересчета на абсолютно-сухую пробу:

$$K = \frac{100}{100 + g_{ср}},$$

где $g_{ср}$ - массовая доля гигроскопической влаги, %.

Масса навески на абсолютно-сухую пробу рассчитывается по формуле:

$$m_1 = m \cdot K,$$

где **m** - масса воздушно-сухой навески; г

K - коэффициент пересчета.

8.4.5 Подготовка фарфоровых чашек.

Пустые пронумерованные чашки выдерживают в сушильном шкафу при $t = (105 \pm 2)\ ^{\circ}C$, охлаждают в эксикаторе, взвешивают.

9 Выполнение измерений

– Соответствующую определяемому металлу лампу прогревают 15-20 минут.

– Устанавливают монохроматор на соответствующую анализируемому элементу длину волны.

– Выбирают целесообразную ширину спектральной щели (таблица 3).

– Устанавливают, согласно инструкции к прибору, соотношение газа и подачу воздуха для поддержания горения газа, поджигают пламя.

– Ставят на распыление дистиллированную воду.

– Устанавливают нулевую линию по дистиллированной воде.

– Распыляют в пламя градуировочные растворы, затем аналитические пробы и регистрируют значения атомно-абсорбционных сигналов анализируемых проб или значения массовых концентраций определяемых в них металлов.

Приборное концентрирование проводят согласно инструкции по работе с концентратомером. Присоединяют капилляр распылителя к концентратору, заполняют соответствующие магистрали водой, буферным раствором, раствором азотной кислоты №2 и проводят измерения. Цикл измерения состоит из следующих операций: накопление в микроколонке на сорбенте, элюирование концентрата кислотой и введение в пламя, регенерация сорбента, после чего цикл можно повторять. Процесс концентрирования остается постоянным как при измерении аналитических проб, так и градуировочных растворов.

10 Обработка результатов измерений

Результат единичного измерения массовой доли определяемого металла, %, в пробе отхода рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C^*V}{m_1^*10000},$$

где **C** – массовая концентрация определяемого металла в аналитической пробе (раствор), мг/дм^3 ;

V – объем аналитической пробы, $см^3$;

m_1 – масса навески, взятой от пробы отхода, в пересчете на абсолютно-сухое вещество, г.

При использовании проточно-инжекционного блока результат измерения, полученный по данной формуле, умножают на 2.

За окончательный результат измерений принимают среднее арифметическое значение двух приемлемых результатов параллельных определений X_1 и X_2 :

$$X_{ср} = (X_1 + X_2)/2 ,$$

если расхождение между двумя результатами параллельных определений не превышает предела повторяемости:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r_{отн.} \cdot X_{ср} .$$

Относительное значение предела повторяемости приведено в таблице 4.

При превышении предела повторяемости могут быть использованы дополнительные методы оценки приемлемости результатов единичных измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 4

Наименование определяемого металла, диапазон измерений массовой доли металла с учетом проведения (не проведения) концентрирования аналитической пробы, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, %	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r_{отн.}$, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $R_{отн.}$, %
Алюминий (без концентрирования) от 0,01 до 1,0 включ. св. 1,0 до 20,0 включ.	 33 17	 62 31
Железо (без концентрирования) от 0,1 до 25,0 включ.	 30	 53
Кадмий (с концентрированием) от 0,0001до 0,25 включ. Кадмий (без концентрирования) от 0,01 до 0,2 включ. св. 0,2 до 5,0 включ.	 39 28 14	 67 50 25
Кальций (без концентрирования) от 0,1 до 2,0 включ. св. 2,0 до 25,0 включ.	 22 14	 36 22
Магний (без концентрирования) от 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 30,0 включ.	 28 19	 48 34

Диапазон измерений, %	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений). $r_{отн.}$, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $R_{отн}$, %
Марганец (с концентрированием) от 0.001 до 0.05 включ.	42	70
Марганец (без концентрирования) от 0,05 до 0,5 включ.	33	56
св. 0,5 до 5,0 включ.	17	28
Медь (с концентрированием) от 0,001 до 0.025 включ.	36	64
Медь (без концентрирования) от 0,025 до 0,5 включ.	28	48
св. 0,5 до 25,0 включ.	14	22
Никель (с концентрированием) от 0,001 до 0,5 включ.	36	64
Никель (без концентрирования) от 0,05 до 0,5 включ.	36	64
св. 0,5 до 10,0 включ.	17	31
Хром (без концентрирования) от 0,01 до 50,0 включ.	14	25
Цинк (с концентрированием) от 0,001 до 0,025 включ.	33	62
Цинк (без концентрирования) от 0,025 до 0,5 включ.	33	62
св. 0,5 до 20,0 включ.	17	31

11 Оформление результатов измерений

Аккредитованная лаборатория оформляет результаты измерений с учетом требований ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009.

Результат измерения $X_{ср.}$ в документах, выдаваемых лабораторией, может быть представлен в виде: $X_{ср.} \pm \Delta$, $P = 0,95$;

где $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_{ср.}$ ($X_{ср.}$ – результат измерения массовой доли определяемого металла в пробе отхода, %). Значение δ приведено в таблице 2.

Допустимо представлять результат измерений в виде:

$X_{ср.} \pm \Delta_л$, $P = 0,95$ при условии $\Delta_л < \Delta$,

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

12 Оценка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать **абсолютного** значения предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. **Относительные** значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

При превышении абсолютного значения предела воспроизводимости с целью разрешения противоречий между двумя лабораториями целесообразно использовать процедуры согласно Приложения Г МИ 2881-2004.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 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).

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода добавок предусматривает:

проведение контрольного измерения рабочей пробы (навеска);

- внесение в рабочую пробу (навеску) известной добавки раствора соответствующего ГСО в лабораторную посуду с навеской до внесения царской водки.

13.2.1 Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля $К_д$;

13.2.2 Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = | X' - X - C |,$$

где X' – результат контрольного измерения массовой доли металла в пробе с известной добавкой, %;

X – результат контрольного измерения массовой доли металла в рабочей пробе, %;

C – величина добавки, охарактеризованная в единицах массовой доли, %.

13.2.3 Норматив контроля $К_д$ рассчитывают по формуле:

$$К_д = \sqrt{(\Delta_{лх})^2 + (\Delta_{лх}')^2}$$

где $\Delta_{лх}$, $\Delta_{лх}'$ – абсолютные значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой доле металлов в пробе с добавкой и в рабочей пробе, соответственно:

$\Delta_{лХ} = 0{,}01\ \delta_л\ Х_{ср.}$;

$\Delta_{лХ}' = 0{,}01\ \delta_л\ Х_{ср.}'$.

13.2.4 Процедуры измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$К_К \le К_д$$

При невыполнении условия экспериментальную проверку повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

13.3 Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Разработал:

Начальник экологической лаборатории — Е. Б. Иванова

Согласовано:

Главный метролог-
Начальник ЦЛАИТ — А. А. Созонтов

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)
Государственный научный метрологический институт

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 222.0014/01.00258/2015

Методика измерений массовых долей металлов (железо, кадмий, алюминий, магний, марганец, медь, никель, кальций, хром, цинк) в пробах промышленных отходов (шлаков, шламов металлургического производства) атомно-абсорбционным методом ,

наименование методики, включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости, объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений

предназначенная для применения в испытательных (аналитических) лабораториях ,

область использования

разработанная ОАО "КЗОЦМ" (610016, г. Киров, Октябрьский проспект, 18)

наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику

и содержащаяся документе ПНД Ф 16.3.24-2000 (ред. 2015 г.) "Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовых долей металлов (железо, кадмий, алюминий, магний, марганец, медь, никель, кальций, хром, цинк) в пробах промышленных отходов (шлаков, шламов металлургического производства) атомно-абсорбционным методом", 2015 г., 16 стр.

обозначение и наименование документа, содержащего методику, год утверждения, число страниц

Методика аттестована в соответствии с ФЗ № 102 "Об обеспечении единства измерений" и ГОСТ Р 8.563-2009.

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

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений нормативно-правовой документ в области обеспечения единства измерений (при наличии) и ГОСТ Р 8.563 соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009

Показатели точности измерений приведены в приложении на 3 л.

Директор **С.В. Медведевских**

Зав. лабораторией **О.Б. Пономарева**

Дата выдачи 13.02.2015

Рекомендуемый срок пересмотра методики измерений:

М.П.

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

Приложение к свидетельству № 222.0014/01.00258/2015 об аттестации методики измерений

массовых долей металлов (железо, кадмий, алюминий, магний, марганец, медь, никель, кальций, хром, цинк) в пробах промышленных отходов (шлаков, шламов металлургического производства) атомно-абсорбционным методом

наименование методики

1 Наименование определяемого металла, диапазон измерений массовой доли металла с учетом проведения (не проведения) концентрирования аналитической пробы, значения характеристики погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений, %	Относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости, $\sigma_{r,отн.}$, %	Относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости[1], $\sigma_{R,отн.}$, %	Границы относительной погрешности при доверительной вероятности P= 0,95, ±δ, %
Алюминий (без концентрирования)			
от 0,01 до 1,0 включ.	12	22	44
св. 1,0 до 20,0 включ.	6	11	22
Железо (без концентрирования)			
от 0,1 до 25,0 включ.	11	19	38
Кадмий (с концентрированием)			
от 0,0001до 0,25 включ.	14	24	48
Кадмий (без концентрирования)			
от 0,01 до 0,2 включ.	10	18	36
св. 0,2 до 5,0 включ.	5	9	18
Кальций (без концентрирования)			
от 0,1 до 2,0 включ.	8	13	26
св. 2,0 до 25,0 включ.	5	8	16
Магний (без концентрирования)			
от 0,05 до 0,5 включ.	10	17	34
св. 0,5 до 30,0 включ.	7	12	24
Марганец (с концентрированием)			
от 0,001 до 0,05 включ.	15	25	50
Марганец (без концентрирования)			
от 0,05 до 0,5 включ.	12	20	40
св. 0,5 до 5,0 включ.	6	10	20
Медь (с концентрированием)			
от 0,001 до 0.025 включ.	13	23	46
Медь (без концентрирования)			
от 0,025 до 0,5 включ.	10	17	34
св. 0,5 до 25,0 включ.	5	8	16

Эксперт-метролог № RUM 02.33.00413-2 подпись Степанов А.С. расшифровка подписи

[1] Показатель воспроизводимости установлен при первичной аттестации методики измерений.

Диапазон измерений, %	Относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости, $\sigma_{r,отн.}$, %	Относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости[2], $\sigma_{R,отн.}$, %	Границы относительной погрешности при доверительной вероятности P= 0,95, ±δ, %
Никель (с концентрированием) от 0,001 до 0,5 включ.	13	23	46
Никель (без концентрирования) от 0,05 до 0,5 включ.	13	23	46
св. 0,5 до 10,0 включ.	6	11	22
Хром (без концентрирования) от 0,01 до 50.0 включ.	5	9	18
Цинк (с концентрированием) от 0,001 до 0,025 включ.	12	22	44
Цинк (без концентрирования) от 0,025 до 0,5 включ.	12	22	44
св. 0,5 до 20,0 включ.	6	11	22

2 Наименование определяемого металла, диапазон измерений массовой доли металла с учетом проведения (не проведения) концентрирования аналитической пробы, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, %	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r_{отн.}$, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $R_{отн.}$, %
Алюминий (без концентрирования) от 0,01 до 1,0 включ.	33	62
св. 1,0 до 20,0 включ.	17	31
Железо (без концентрирования) от 0,1 до 25,0 включ.	30	53
Кадмий (с концентрированием) от 0,0001до 0,25 включ.	39	67
Кадмий (без концентрирования) от 0,01 до 0,2 включ.	28	50
св. 0,2 до 5,0 включ.	14	25

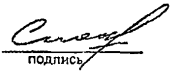
Эксперт-метролог № RUM 02.33.00413-2 _____ Степанов А.С.
подпись расшифровка подписи

[2] Показатель воспроизводимости установлен при первичной аттестации методики измерений.

Диапазон измерений, %	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r_{отн.}$, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $R_{отн.}$, %
Кальций (без концентрирования) от 0,1 до 2,0 включ. св. 2,0 до 25,0 включ.	 22 14	 36 22
Магний (без концентрирования) от 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 30,0 включ.	 28 19	 48 34
Марганец (с концентрироваиием) от 0,001 до 0,05 включ. Марганец (без концентрирования) от 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 5,0 включ.	 42 33 17	 70 56 28
Медь (с концентрированисм) от 0,001 до 0.025 включ. Медь (без концентрирования) от 0,025 до 0,5 включ. св. 0,5 до 25,0 включ.	 36 28 14	 64 48 22
Никель (с концентрированием) от 0.001 до 0,5 включ. Никель (без концентрирования) от 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 10,0 включ.	 36 36 17	 64 64 31
Хром (без концентрирования) от 0,01 до 50.0 включ.	 14	 25
Цинк (с концентрированием) от 0,001 до 0,025 включ. Цинк (без концентрирования) от 0,025 до 0,5 включ. св. 0,5 до 20,0 включ.	 33 33 17	 62 62 31

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают следующие процедуры обеспечения качества результатов измерений:

- оперативный контроль процедуры измерений;
  алгоритм оперативного контроля приведен в документе на методику измерений;
- контроль стабильности результатов измерений;
  процедуры контроля стабильности регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Старший инженер лаб. 222,
эксперт-метролог № RUM 02.33.00413-2  Степанов А.С.

подпись расшифровка подписи

gost.e-ecolog.ru