ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.18.685–2006

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Определение массовой доли металлов в пробах почв и донных отложений

Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии

2007

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Научно-производственное объединение «Тайфун»

2 РАЗРАБОТЧИКИ Т.Н. Моршина, Т.Б. Мамченко, Е.П. Вирченко, Л.П. Копылова, А.Ф. Ковалев, С.Н. Харитонова

3 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета от 27.11.2006

4 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ выдано ГУ «НПО «Тайфун» № 2.18-2005 от 14.03.2005

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.18.685-2006 от 04.12.2006

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Термины и определения 3
4 Характеристики погрешности измерений 4
5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, устройства, материалы и реактивы 5
6 Метод измерений 8
7 Требования безопасности и охраны окружающей среды 9
8 Требования к квалификации операторов 9
9 Условия выполнения измерений 10
10 Подготовка к выполнению измерений 10
10.1 Подготовка посуды для отбора и хранения проб и растворов 10
10 2 Отбор, упаковка, консервация, транспортирование и хранение проб 10
10.3. Подготовка проб к анализу 11
10.4 Приготовление растворов 11
10.5 Разложение проб 15
10.6 Подготовка холостой пробы к анализу 16
10.7 Подготовка спектрофотометров к работе 16
11 Выполнение измерений 21
11.1 Выполнение измерений в режиме пламенной атомизации 21
11.2 Выполнение измерений в режиме электротермической атомизации 21
11.3 Выполнение измерений методом стандартных добавок 22
12 Проверка приемлемости результатов параллельных измерений 23

13 Вычисление результатов измерений 23
14 Оформление результатов измерений 24
15 Внутренний контроль качества результатов анализа 25
Приложение А (рекомендуемое) Форма регистрации результатов измерений массовой доли металлов 28
Приложение Б (рекомендуемое) Форма регистрации результатов оперативного контроля погрешности с использованием образцов для контроля 29
Приложение В (рекомендуемое) Форма регистрации результатов оперативного контроля погрешности с использованием метода разбавления пробы 30
Библиография 31

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Определение массовой доли металлов в пробах почв и донных отложений

Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии

Дата введения – 2008–01–01

1 Область применения

1.1 Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерений массовой доли валового содержания металлов, представленных в таблице 1, в пробах почв и донных отложений (далее – проба) методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии в режимах пламенной или электротермической атомизации.

1.2 Диапазоны измерения массовой доли металлов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Наименование металла	Диапазоны измерения массовой доли металлов, мг/кг	
	Электротермическая атомизация	Пламенная атомизация
Алюминий	–*	от 100 до100000 включ.
Барий	от 0,3 до 30 включ.	от 50 до 20000 включ.
Бериллий	от 0,01 до 2,0 включ.	от 0,8 до 1000 включ.
Кальций	-	от 5 до 100000 включ.
Кадмий	от 0,01 до 1,0 включ.	от 0,8 до 100 включ.
Кобальт	от 0,2 до 10,0 включ..	от 8 до 1000 включ.
Хром	от 0,5 до 10,0 включ.	от 10 до 1000 включ.
Медь	от 0,2 до10,0 включ.	от 5 до 1000 включ.

Продолжение таблицы 1

Наименование металла	Диапазоны измерения массовой доли металлов, мг/кг	
	Электротермическая атомизация	Пламенная атомизация
Железо	-	От 10 до 100000 включ.
Калий	-	От 100 до 100000 включ.
Литий	-	От 0,5 до 1000 включ.
Магний	-	От 60 до 10000 включ.
Марганец	От 0,2 до 20,0 включ.	От 2 до 1000 включ.
Натрий	-	От 100 до 10000 включ.
Никель	От 0,3 до 10,0 включ.	От 10 до 1000 включ.
Свинец	От 0,2 до 10,0 включ.	От 20 до 1000 включ.
Стронций	-	От 10 до 1000 включ.
Ванадий	От 1,0 до 100,0 включ.	От 80 до 1000 включ.
Цинк	-	От 1 до1000 включ.

* Знак «–» означает, что измерения не проводятся.

Примечание – Верхний предел измерения массовой доли металлов может быть увеличен путем разбавления проб азотной кислотой 0,1 N.

1.3 Настоящие методические указания предназначены для использования в лабораториях, выполняющих измерения в области мониторинга загрязнения окружающей среды и количественного химического анализа.

2 Нормативные ссылки

В настоящих методических указаниях использованы ссылки на следующие стандарты:

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. Метод отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа

ГОСТ 28268-89 Почвы. Методы определения влажности, максимальной гигроскопической влажности и влажности устойчивого завядания растений.

Примечание – Ссылки на остальные стандарты приведены в разделе 5.

3 Термины и определения

В настоящих методических указаниях применены следующие термины с соответствующими определениями:

валовое содержание металла: Массовая доля всех форм металла в пробе.

донные отложения: Донные наносы и твердые частицы, осевшие на дно водного объекта в результате внутриводоемных физико-химических и биохимических процессов, происходящих с веществами, как естественного, так и антропогенного происхождения.

исходный градуировочный раствор: Раствор с известной массовой концентрацией металла, который используется для приготовления рабочих градуировочных растворов.

матрица химического состава почвы или донных отложений: Компонент или совокупность компонентов, образующих материал почв или донных отложений и являющихся их основой.

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

рабочий градуировочный раствор: Раствор с известной массовой концентрацией металла, который используется для построения градуировочного графика.

холостая проба: Проба, проходящая все стадии анализа, что и реальная проба, но не содержащая матрицу.

4 Характеристики погрешности измерений

Погрешность измерений массовых долей металлов в пробах соответствует характеристикам, приведенным в таблице 2.

Таблица 2

Наименование металла	Диапазон измерений массовой доли металла, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной неисключенной систематической погрешности) $\pm\delta_C$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности МВИ) $\pm\delta$, %
Алюминий	От 100 до 100000	7	10	23	30
Барий	От 0,3 до 20000				
Бериллий	От 0,01до 1000				
Кальций	От 5 до 100000				
Кадмий	От 0,01до 100				
Кобальт	От 0,2 до1000				
Хром	От 0,5 до 1000				
Медь	От 0,2 до 1000				
Железо	От 10 до 100000				
Калий	От 100 до 100000				
Литий	От 0,5 до 1000				
Магний	От 60 до 10000				
Марганец	От 0,2 до 1000				
Натрий	От 100 до 10000				
Никель	От 0,3 до 1000				
Свинец	От 0,2 до 1000				
Стронций	От 10 до 1000				
Ванадий	От 1 до 1000				
Цинк	От 1 до 1000				

5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, устройства, материалы и реактивы

5.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, устройства, материалы:

– пламенный атомно-абсорбционный спектрофотометр с дейтериевой коррекцией фона (далее – пламенный спектрофотометр), типа «Квант-2А» ТУ 4434-030-29903757-97;

– атомно-абсорбционный спектрофотометр с электротермической атомизацией и Зеемановским корректором фона (далее – спектрофотометр с электротермической атомизацией), типа «Квант-Z. ЭТА» ТУ 4434-009-29903757-95;

– компрессор воздушный любого типа, обеспечивающий расход воздуха до 20 дм^3/мин;

– спектральные лампы с полым катодом, типа ЛТ-6М;

– ацетилен растворенный технический ГОСТ 5457-75;

– аргон жидкий ГОСТ 10157-79;

– медицинская закись азота ФС-42-2926-99;

– весы лабораторные высокого класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и пределом допускаемой погрешности ±10 мг ГОСТ 24104-2001;

– холодильник бытовой, обеспечивающий температурные режимы от минус 18 °С до 4°С;

– сушильный электрический шкаф с температурой нагревания от 40 °С до 180 °С;

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

– пробоотборник донных отложений, изготовленный в соответствии с требованиями ГОСТ 17.1.5.01-80;

– пробоотборник почв, изготовленный в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.4.02-84;

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

– стаканчики тефлоновые объемом 50 см^3;

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

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

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

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

– пипет-дозатор П1 с переменным объемом от 0,1 до 1,0 $см^3$ ТУ 64-1-3329-81;

– пробирки типа П4, номинальной вместимостью 10 $см^3$, с взаимозаменяемым конусом 14/23 ГОСТ 25336-82;

– склянки и банки стеклянные с винтовым горлом, с прокладкой и крышкой или с притертой пробкой для хранения реактивов вместимостью 500 $см^3$, 1000 $см^3$ ТУ 6-19-6-70;

– флаконы и банки цилиндрические полиэтиленовые с навинчивающимися крышками для хранения проб и реактивов вместимостью 50 $см^3$, 100 $см^3$, 250 $см^3$, 500 $см^3$ ТУ 6-19-45-74;

– ступка № 4 с наибольшим наружным диаметром 110 мм ГОСТ 9147-80;

– сита капроновые (хозяйственные) с диаметром отверстий $(1 \pm 0,1)$ мм;

– воронки с наружным диаметром 45 мм ГОСТ 19908-90;

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

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования с характеристиками, указанными в 5.1.

5.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы:

– кислота фтористоводородная ос.ч – МРТУ 6-09-4161-67;

– кислота азотная ос.ч – ГОСТ 11125-84;

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

– вода дистиллированная – ГОСТ 6709-72;

– вода бидистиллированная;

– аммиак водный ч.д.а. – ГОСТ 3760-79;

– динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, 2-водная ч.д.а. (далее – ЭДТА) ГОСТ 10652-73;

– лантан хлористый, 6-водный х.ч. – МРТУ 6-09-3409-67;

– калий хлористый ос.ч – ТУ 6-09-3678-74;

– натрий хлористый ос.ч – ТУ 6-09-3658-74;

– аммоний хлористый – ос.ч – ТУ 6-09-387-74;

– аммоний фосфорнокислый однозамещенный х.ч. – ГОСТ 3771-74;

– кальций хлористый, 6-водный ч.д.а. – ГОСТ 4141-77;

– магний азотнокислый, 6-водный. ч.д.а. – ГОСТ 11088-75.

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

5.3 При выполнении измерений применяют следующие государственные стандартные образцы:

– государственный стандартный образец состава раствора ионов железа с массовой концентрацией ионов железа (III) 1,00 мг/см^{3}ГСО 8032-94;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов алюминия с массовой концентрацией ионов алюминия 1,00 мг/см^3 ГСО 8059-94;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов кальция с массовой концентрацией ионов кальция 1,00 мг/см^3 ГСО 8065-94;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов магния с массовой концентрацией ионов магния 1,00 мг/см^3 ГСО 7190-95;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов натрия с массовой концентрацией ионов натрия 1,00 мг/см^3 ГСО 8062-94;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов калия с массовой концентрацией ионов калия 1,00 мг/см^3 ГСО 8092-94;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов марганца с массовой концентрацией ионов марганца 1,00 мг/см^3 ГСО 8056-94;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов цинка с массовой концентрацией ионов цинка 1,00 мг/см^3 ГСО 8053-94;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов меди с массовой концентрацией ионов меди 1,00 мг/см^3 ГСО 7998-93;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов никеля с массовой концентрацией ионов никеля 1,00 мг/см^3 ГСО 8001-93;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов хрома с массовой концентрацией ионов хрома (III) 1,00 мг/см^3 ГСО 8035-94;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов бария с массовой концентрацией ионов бария 1,00 мг/см^3 ГСО 7107-94;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов ванадия с массовой концентрацией ионов ванадия (V) 1,00 мг/см^3 МСО 0030:1998;

– государственный стандартный образец состава раствора ио-

нов свинца с массовой концентрацией ионов свинца 1,00 мг/см^3 ГСО 7012-93;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов стронция с массовой концентрацией ионов стронция 1,00 мг/см^3 ГСО 7145-95;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов кобальта с массовой концентрацией ионов кобальта 1,00 мг/см^3 ГСО 8089-94;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов кадмия с массовой концентрацией ионов кадмия 1,00 мг/см^3 ГСО 6690-93;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов бериллия с массовой концентрацией ионов бериллия 0,1 мг/см^3 МСО 0352:2002;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов лития с массовой концентрацией ионов лития 1,00 мг/см^3 ГСО 5224-90;

– государственный стандартный образец состава дерновоподзолистой супесчаной почвы ГСО 2498-83, 2499-83, 2500-83;

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

6 Метод измерений

Измерения массовой доли металлов, указанных в таблице 1, в пробах выполняют методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии в режимах пламенной или электротермической атомизации, который предусматривает следующие этапы:

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

– измерение массовой концентрации металла в растворе проб методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии в пламенном или электротермическом режимах в диапазонах, указанных в таблице 1;

– расчет массовой доли металла в пробах.

7.1 Требования безопасности и охраны окружающей среды

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

7.2 Помещение, в котором проводится анализ, 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 плавиковой кислотой руки должны быть защищены резиновыми перчатками, глаза – защитными очками. Хранят плавиковую кислоту в посуде из тефлона или полиэтилена, отмеривают кислоту пипетками с полипропиленовыми наконечниками.

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.

8 Требования к квалификации операторов

К выполнению анализа допускаются лица (инженер, техник или лаборант со средним специальным образованием), прошедшие соответствующую подготовку, имеющие навыки работы в химической лаборатории и изучившие руководство по эксплуатации пламенного спектрофотометра и спектрофотометра с электротермической атомизацией.

9 Условия выполнения измерений

При проведении анализа должны соблюдаться следующие условия:
– температура окружающего воздуха, °С.....20 ± 5;
– атмосферное давление,
кПа (мм.рт.ст.).....от 84 до 106 (от 630 до 795);
– относительная влажность окружающего воздуха, %.....от 30 до 80;
– напряжение питающей сети переменного тока, В.....220 ± 20;
– частота питающей сети, Гц.....50 ± 1.

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 вымыть водопроводной водой с моющими средствами;
– замочить не менее, чем на 1 ч в щелочном растворе ЭДТА, 3%-м;
– промыть водопроводной водой;
– замочить не менее, чем на 1 ч в горячей, разбавленной (1:3) соляной кислоте;
– тщательно вымыть водопроводной водой;
– 3 или 4 раза ополоснуть дистиллированной водой;
– промыть разбавленной (1:3) азотной кислотой;
– 3 или 4 раза ополоснуть дистиллированной водой;
– тщательно промыть бидистиллированной водой;
– посуду для отбора проб 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.

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

10.3. Подготовка проб к анализу

10.3.1 Пробы следует высушить на воздухе или вымороздить до воздушно сухого состояния.

10.3.2 Пробы, подготовленные в соответствии с 10.3.1, следует тщательно перемешать, отобрать усредненную пробу массой 50 г, растереть ее в ступке и просеять через сито.

Примечание – Допускается использование проб полевой влажности.

10.4 Приготовление растворов

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

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

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

10.4.4 Щелочной раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты следует приготовить путем растворения 30 г ЭДТА в 1000 $см^3$ дистиллированной воды с добавлением 15 $см^3$ концентрированного водного аммиака. Раствор используют через 12 ч.

10.4.5 Рабочие градуировочные растворы для измерения массовой концентрации металлов в режиме пламенной атомизации следует готовить из Государственных стандартных образцов состава раствора металлов (далее – ГСО). В таблице 3 приведены массовые концентрации рабочих градуировочных растворов, используемых для градуировки пламенного спектрофотометра.

10.4.6 Для приготовления рабочих градуировочных растворов с массовой концентрацией от 10 до 200 $мг/дм^3$ из вскрытой ампулы ГСО с массовой концентрацией металла 1000 $мг/дм^3$ следует отобрать необходимый объем исходного раствора ГСО (согласно таблице 4), перенести

его в мерную колбу и довести объемы до метки раствором азотной кислоты 0,1 N.

Рабочие градуировочные растворы с массовой концентрацией ионов металлов от 0,5 до 5,0 мг/дм^3 готовят из градуировочных растворов с массовой концентрацией ионов металлов 100 мг/дм^3 в соответствии с таблицей 4.

Рабочие градуировочные растворы с массовой концентрацией ионов металлов от 0,05 до 2,0 мг/дм^3 готовят из градуировочных растворов с массовой концентрацией ионов металлов 10 мг/дм^3 в соответствии с таблицей 4.

Рабочие градуировочные растворы следует хранить в пластиковых флаконах не более 1 мес.

10.4.7 Рабочие градуировочные растворы для измерения массовой концентрации металлов в режиме электротермической атомизации следует готовить из промежуточных градуировочных растворов.

Для приготовления рабочих градуировочных растворов следует руководствоваться таблицами 3 и 5. Указанные в таблице 5 объемы промежуточных градуировочных растворов вносят в мерные колбы указанных вместимостей и доводят до метки раствором азотной кислоты 0,1N.

Рабочие градуировочные растворы следует хранить в пластиковой посуде не более 14 сут.

10.4.8 В качестве нулевого раствора используют раствор азотной кислоты 0,1N.

10.4.9 Приготовление буферных растворов производят следующим образом:

– раствор лантана хлористого 0,4 %-го следует готовить путем растворения 2,0 г лантана хлористого, помещенного в колбу вместимостью 500 см^3, в бидистиллированной воде;

– раствор калия хлористого 0,2 %-го следует готовить путем растворения 1,0 г калия хлористого, помещенного в колбу вместимостью 500 см^3, в бидистиллированной воде;

– раствор натрия хлористого 0,2 %-го следует готовить путем растворения 1,0 г натрия хлористого, помещенного в колбу вместимостью 500 см^3, в бидистиллированной воде;

– раствор аммония хлористого 2 %-го следует готовить путем растворения 10,0 г аммония хлористого, помещенного в колбу вместимостью 500 см^3, в бидистиллированной воде;

– раствор кальция хлористого 0,4 %-го следует готовить путем растворения 2,0 г кальция хлористого, помещенного в колбу вместимостью 500 см^3, в бидистиллированной воде;

Таблица 3

Наименование металла	Массовые концентрации рабочих градуировочных растворов при:		
	электротермической атомизации, мкг/дм^3	пламенной атомизации, мг/дм^3	
		в диапазоне I	в диапазоне II
Алюминий	–*	5; 10; 20; 50; 100	–
Барий	2, 5; 10; 20; 25	2; 5; 10; 20; 25	–
Бериллий	0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0	0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0	–
Ванадий	10; 25; 50; 100; 200	10; 25; 50; 100; 200	–
Железо	–	0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0	–
Кальций	–	0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0	–
Кадмий	0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0	0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0	–
Кобальт	5; 10; 20; 50; 100	0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0	–
Калий	–	0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0	10; 20; 50; 100; 200
Литий	–	0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0	10; 20; 50; 100; 200
Медь	5; 10; 20; 50; 100	0,1; 0,5; 1,0, 2.0, 5.0	–
Магний	–	0.2, 1,0, 2,0; 5,0; 10,0	–
Марганец	2; 5; 10; 20; 50	0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0	–
Натрий	–	0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0	10; 20; 50; 100; 200
Никель	10; 20; 50; 100; 200	0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0	–
Свинец	5; 10; 20; 50; 100	1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0	–
Стронций	–	0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0	–
Хром	2; 5; 10; 20; 50	0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0	–
Цинк	–	0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0	–

* Знак «–» означает, что измерение не проводится.

Таблица 4

Массовая концентрация исходного градуировочного раствора, мг/дм³	Объем мерной колбы, см³	Объем аликвоты исходного градуировочного раствора, см³	Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора, мг/дм³
1000	25	5,0	200
1000	50	5,0	100
1000	100	5,0	50
1000	100	2,5	25
1000	100	1,0	10
100	100	5,0	5,0
100	100	4,0	4,0
100	100	2,0	2,0
100	100	1,0	1,0
100	100	0,5	0,5
10	100	2,0	0,2
10	100	1,0	0,1
10	100	0,5	0,05

– раствор смеси 0,4 %-го лантана хлористого и 1%-го калия хлористого следует готовить путем растворения 2,0 г лантана хлористого и 5,0 г калия хлористого, помещенных в колбу вместимостью 500 см³, в бидистиллированной воде.

10.4.10 Приготовление модификаторов матрицы проводят следующим образом:

– раствор магния азотнокислого 0,2 %-го следует готовить путем растворения 1,0 г магния азотнокислого, помещенного в колбу вместимостью 500 см³, в бидистиллированной воде;

– раствор аммония фосфорнокислого 0,4 %-го следует готовить путем растворения 2,0 г аммония фосфорнокислого, помещенного в колбу вместимостью 500 см³, в бидистиллированной воде.

Таблица 5

Массовая концентрация промежуточного градуировочного раствора, мкг/дм^3	Объем мерной колбы, см^3	Объем аликвоты промежуточного градуировочного раствора, см^3	Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора, мкг/дм^3
1000	25	5,0	200
1000	50	5,0	100
1000	50	2,5	50
1000	100	2,5	25
1000	100	1,0	10
1000	100	0,5	5,0
100	100	4,0	4,0
100	100	2,0	2,0
100	100	1,0	1,0
100	100	0,5	0,5
10	100	2,0	0,2

10.5 Разложение проб

10.5.1 Из пробы, подготовленной согласно 10.3, следует отобрать в тефлоновый стаканчик навеску массой 0,30 г, взвешенную с погрешностью не более 0,01 г, добавить 1 см^3 концентрированной хлорной кислоты, 1 см^3 концентрированной азотной кислоты и 3 см^3 концентрированной плавиковой кислоты.

10.5.2 Смесь закрыть крышкой и нагревать в течение 1 ч на электрической плитке при температуре (50±10) °С до образования пасты.

10.5.3 Добавить еще 2 см^3 концентрированной азотной кислоты, 3 см^3 концентрированной плавиковой кислоты и выдержать 1 ч при температуре (90±10) °С.

Через 1 ч следует повысить температуру до (150±10) °С, выпарить смесь досуха, добавить 1 см^3 концентрированной азотной кислоты, 20 см^3 бидистиллированной воды и кипятить до растворения осадка и уменьшения объема примерно в 2 раза.

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

10.5.5 Раствор пробы перелить или отфильтровать через предварительно промытый фильтр в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, довести до метки бидистиллированной водой и перенести в пластиковый флакон.

10.6 Подготовка холостой пробы к анализу

10.6.1 В тефлоновый стакан объемом 50 $см^3$ добавить 1 $см^3$ концентрированной хлорной кислоты, 1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 3 $см^3$ концентрированной плавиковой кислоты, закрыть крышкой и нагревать в течение 1 ч при температуре (50±10) °С.

10.6.2 Добавить еще 2 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, 3 $см^3$ концентрированной плавиковой кислоты и выдержать 1 ч на электрической плитке при температуре (90±10) ° С. Повысить температуру до (150±10) °С и выпарить смесь досуха.

10.6.3 Добавить 1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, 20 $см^3$ бидистиллированной воды и кипятить до уменьшения объема примерно в 2 раза. Полученный раствор перелить или отфильтровать через предварительно промытый фильтр в мерные колбы вместимостью 25 $см^3$, довести до метки бидистиллированной водой и перенести в пластиковый флакон.

10.7 Подготовка спектрофотометров к работе

10.7.1 Пламенный спектрофотометр подготавливают к работе в соответствии с руководством по эксплуатации. Условия измерений массовых концентраций определяемых металлов приведены в таблице 6.

Построение градуировочного графика проводят перед каждой серией измерений массовой концентрации металла в следующей последовательности:

а) выбирают не менее 5 градуировочных растворов (1, 2, 3, 4, 5-й) с таким расчетом, чтобы диапазон массовых концентраций металла в них охватывал ожидаемый диапазон массовых концентраций в анализируемых пробах;

б) построение градуировочного графика следует начинать с анализа градуировочного раствора с минимальной массовой концентрацией металла и заканчивать анализом градуировочного раствора с максимальной массовой концентрацией металла в соответствии с таблицей 6;

в) если по условиям измерения массовой концентрации металла измерение проводят с буферным раствором (таблица 6), устанавливают

приставку двойного ввода растворов, прилагаемую к пламенному спектрофотометру;

г) последовательно распыляют градуировочные растворы в пламени горелки в соответствии с руководством по эксплуатации и записывают показания пламенного спектрофотометра;

д) измерения каждого градуировочного раствора проводят не менее трех раз и усредняют. Расхождения между измерениями должно быть не более 8,0 %, в противном случае построение градуировочного графика повторяют;

е) градуировочный график для каждого из металлов строят графически в координатах: по оси абсцисс – массовая концентрация металла, мг/дм^3, по оси ординат – средняя величина аналитического сигнала.

10.7.2. Спектрофотометр с электротермической атомизацией подготавливают к работе в соответствии с его руководством по эксплуатации. Условия измерений приведены в таблице 7.

Построение градуировочного графика проводят перед каждой серией измерений массовой концентрации металла, а также после замены графитовой кюветы в следующей последовательности:

а) проводят атомизацию раствора азотной кислоты 0,1 N с добавкой или без добавки модификатора матрицы в соответствии с таблицей 7;

б) выбирают не менее 5 градуировочных растворов (1, 2, 3, 4, 5-й) с таким расчетом, чтобы диапазон массовых концентраций металла в них охватывал ожидаемый диапазон массовых концентраций в анализируемых пробах;

в) построение градуировочного графика начинать с анализа градуировочного раствора с минимальной массовой концентрацией металла и заканчивать анализом градуировочного раствора с максимальной массовой концентрацией металла в соответствии с таблицей 7;

г) последовательно анализируют градуировочные растворы в соответствии с руководством по эксплуатации и записывают показания спектрофотометра с электротермической атомизацией;

д) измерения каждого градуировочного раствора проводят не менее двух раз и усредняют. Расхождения между измерениями должно быть не более 8,0 %, в противном случае построение градуировочного графика повторяют;

е) градуировочный график для каждого из металлов строят графически в координатах: по оси абсцисс – массовая концентрация металла, мкг/дм^3, по оси ординат – средняя величина аналитического сигнала.

Таблица 6

Наименование металла	Длина волны, нм	Ширина щели, нм	Буферный раствор		Газ пламени	Массовые концентрации рабочих градуировочных растворов, мг/дм³				
			Наим. в-ва	Масс. конц., %		1-го	2-го	3-го	4-го	5-го
Алюминий	309,3	0,7	$LaCl_3$	0,2	$N_2O+C_2H_2$	10	20	50	75	100
Барий	553,6	0,2	KCl	0,2	$N_2O+C_2H_2$	2	5	10	20	25
Бериллий	234,9	0,7	–*	–	$N_2O+C_2H_2$	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
Кальций	422,7	0,7	$LaCl_3$+KCl	0,21,0	Воздух+ C_2H_2	0,5	1,0	2,0	4,0	5,0
Кадмий	228,8	0,7	–	–	Воздух+ C_2H_2	0,05	0,20	0,50	1,00	2,00
Кобальт	240,7	0,2	–	–	Воздух+ C_2H_2	0,5	1,0	2,0	4,0	5,0
Хром	357,9	0,7	NH_4Cl	2,0	Воздух+ C_2H_2	0,5	1,0	2,0	4,0	5,0
Медь	324,8	0,7	–	–	Воздух+ C_2H_2	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0
Железо	248,3	0,2	–	–	Воздух+ C_2H_2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
Калий	769,5	0,7	NaCl	0,2	Воздух+ C_2H_2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
Калий	404,4	0,7	NaCl	0,2	Воздух+ C_2H_2	10	20	50	100	200
Литий	670,8	0,7	–	–	Воздух+ C_2H_2	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0
Литий	323,3	0,7	–	–	Воздух+ C_2H_2	10	20	50	100	200
Магний	202,6	0,7	$LaCl_3$	0.2	Воздух+ C_2H_2	0,2	1,0	2,0	5,0	10,0
Марганец	280,1	0,2	$CaCl_2$	0,4	Воздух+ C_2H_2	0,5	1,0	2,0	4,0	5,0
Натрий	589,0	0,7	KCl	0,2	Воздух+ C_2H_2	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
Натрий	330,2	0,7	–	–	Воздух+ C_2H_2	10	20	50	100	200

Окончание таблицы 6

Наименование металла	Длина волны, нм	Ширина щели, нм	Буферный раствор		Газ пламени	Массовые концентрации рабочих градуировочных растворов, мг/дм^3				
			Наим. в-ва	Масс. конц., %		1-го	2-го	3-го	4-го	5-го
Никель	232,0	0,2	–	-	Воздух+ C_2H_2	0,5	1,0	2,0	4,0	5,0
Свинец	217,0	0,7	–	-	Воздух+ C_2H_2	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
Стронций	460.7	0,2	$LaCl_3$	0,2	N_2O+C_2H_2	0,5	1,0	2,0	4,0	5,0
Ванадий	318,4	0,7	–	-	N_2O+C_2H_2	10	25	50	100	200
Цинк	213,9	0,7	–	-	Воздух+ C_2H_2	0,05	0,10	0,25	0,50	1,00

* Знак «–» означает, что измерения проводятся без буферного раствора.

Таблица 7

Наименование металла	Длина волны, нм	Ширина щели, нм	Тип кюветы	Модификатор матрицы		Температура озоления, °С	Температура атомизации, °С	Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора, мкг/дм3				
				Наименование в-ва	Массовая конц., %			1-го	2-го	3-го	4-го	5-го
Барий	553,6	0,2	Пиропокрытая без платформы	–*		1200	2650	2,0	5,0	10,0	20,0	25,0
Ванадий	318,4	0,7		$Mg(NO_3)_2$	0.2	1200	2650	10	25	50	100	200
Бериллий	234,9	0,7	Пиропокрытая с платформой Львова	$Mg(NO_3)_2$	0,2	1500	2500	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0
Кадмий	228,8	0,7		$NH_4H_2PO_4$	0,4	900	1600	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0
Кобальт	242,5	0,2		$Mg(NO_3)_2$	0,2	1400	2500	5	10	20	50	100
Хром	357,9	0,7		$Mg(NO_3)_2$	0,2	1650	2500	10	20	30	40	50
Медь	324,8	0,7		–		1000	2300	5	10	20	50	100
Марганец	279,5	0,2		$Mg(NO_3)_2$	0,2	1400	2200	2	5	10	20	50
Никель	232	0,2		–		1400	2500	5	10	20	50	100
Свинец	283,3	0,7		$NH_4H_2PO_4$	0,4	850	1800	5	10	20	50	100

* Знак «–» означает, что измерения проводятся без модификатора матрицы.

11 Выполнение измерений

11.1 Выполнение измерений в режиме пламенной атомизации

11.1.1 Пробу и, если необходимо, буферный раствор (таблица 6) распыляют в пламени горелки пламенного спектрофотометра в соответствии с руководством по эксплуатации.

11.1.2 Величину аналитического сигнала определяемого металла измеряют при соответствующей длине волны, указанной в таблице 6.

11.1.3 Снимают показания пламенного спектрофотометра и регистрируют по форме, приведенной в приложении А. Измерение массовой концентрации проводят не менее двух раз.

11.1.4 Если измеренная массовая концентрация металла превышает максимальную массовую концентрацию на градуировочном графике, то пробу разбавляют раствором азотной кислоты 0,1N в К раз и повторяют измерения.

11.1.5 После измерения массовой концентрации металла в 10 пробах проводят проверку стабильности градуировочного графика по среднему градуировочному раствору. Если полученный результат отличается от величины, полученной при градуировке, более чем на 10 %, то проводят повторную градуировку.

11.2 Выполнение измерений в режиме электротермической атомизации

11.2.1 Пробу и, если необходимо, модификатор матрицы (таблица 7) вводят в печь и атомизируют в соответствии с руководством по эксплуатации спектрофотометра с электротермической атомизацией.

11.2.2 Цикл атомизации и измерение аналитического сигнала в анализируемой пробе проводят не менее двух раз.

11.2.3 Показания спектрофотометра с электротермической атомизацией регистрируют по форме, приведенной в приложении А.

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

11.2.5 Для контроля чувствительности и стабильности градуировочного графика через 9 или 10 циклов атомизации измеряют абсорбцию градуировочного раствора с максимальной массовой концентрацией определяемого металла. Если полученный результат отличается от величины, полученной при градуировке, более чем на 10 %, проводят повторную градуировку.

11.3 Выполнение измерений методом стандартных добавок

11.3.1 Атомизируют аликвоту раствора азотной кислоты 0,1 N с добавкой или без добавки модификатора.

11.3.2 Атомизируют аликвоту пробы, разбавленной в 2 раза раствором азотной кислоты 0,1 N, и регистрируют величину аналитического сигнала А, измеренную спектрофотометром с электротермической атомизацией.

11.3.3 Атомизируют аликвоту пробы с добавкой равного объема градуировочного раствора с массовой концентрацией металла равной примерно половине от массовой концентрации в исследуемой пробе и регистрируют величину аналитического сигнала А, измеренную спектрофотометром с электротермической атомизацией.

11.3.4 Атомизируют аликвоту пробы с добавкой равного объема градуировочного раствора с массовой концентрацией металла примерно равной массовой концентрации в исследуемой пробе и регистрируют величину аналитического сигнала А, измеренную спектрофотометром с электротермической атомизацией.

11.3.5 Атомизируют аликвоту пробы с добавкой равного объема градуировочного раствора с массовой концентрацией металла примерно равной удвоенной концентрации в исследуемой пробе и регистрируют величину аналитического сигнала А, измеренную спектрофотометром с электротермической атомизацией.

11.3.6 Строят график зависимости аналитического сигнала А от массовой концентрации добавленных градуировочных растворов $C_{обр}$, мкг/дм^3, представленный на рисунке 1.

Пересечение полученной прямой с осью абсцисс $C_{обр}$, мг/дм^3 дает значение массовой концентрации в исследуемой пробе с обратным знаком.

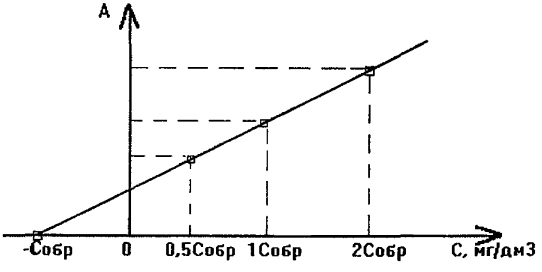

Рисунок 1 – Зависимость аналитического сигнала А от массовой концентрации металла С

12 Проверка приемлемости результатов параллельных измерений

12.1 Результатом измерений является среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений $\overline{C}$, мг/дм^3 (мкг/дм^3), если выполняется условие (1):

$$\frac{2|C_1 - C_2| \cdot 100}{C_1 + C_2} \le r, \qquad (1)$$

где C_1, C_2 – результаты параллельных измерений массовой концентрации металла, мг/дм^3 (мкг/дм^3);

r - предел повторяемости при измерении массовой доли металла в режиме пламенной или электротермической атомизации. Для данной методики предел повторяемости равен 20 %.

12.2 Если условие (1) не выполняется, то получают еще один результат измерений, полученный в соответствии с разделом 12. Результатом измерений является среднее арифметическое значение результатов трех измерений, если выполняется условие (2):

$$\frac{3|C_{max} - C_{min}| \cdot 100}{C_1 + C_2 + C_3} \le CR_{0,95}(n), \qquad (2)$$

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

C_3 – результат третьего параллельного измерения, мг/дм^3 (мкг/дм^3);

$CR_{0,95}$ (3)=3,3·σ_r =3,3·7=23 – критический диапазон для уровня вероятности P=0,95 и n=3.(согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6, раздел 4,5)

12.3 Если условие (2) не выполняется, то выясняют причины, устраняют их и повторяют измерения в соответствии с требованиями настоящей МВИ.

13 Вычисление результатов измерений

13.1 Массовую долю определяемого металла в пробах X, мг/кг, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(\overline{C} - \overline{C}_x) \cdot K \cdot W \cdot V}{m}, \quad (3)$$

где $\overline{C}$ – среднее арифметичекое результатов параллельных измерений массовых концентраций металлов в растворе пробы, признанных приемлемыми (12.1-12.2), мкг/дм^3;

$\overline{C}_x$ – среднее арифметичекое результатов параллельных измерений массовой концентрации металлов, мкг/дм^3 в растворе холостой пробы, признанных приемлемыми (12.1-12.2);

K – коэффициент разбавления пробы;

V – объем раствора, полученный после разложения пробы, дм^3;

W – коэффициент влажности рассчитывают согласно ГОСТ 28268 (подпункт 1.5.1);

m – масса пробы, г.

13.2 Результаты вычислений регистрируют по форме, приведенной в приложении А.

14 Оформление результатов измерений

Результат анализа представляют в виде:

$$X \pm \Delta_\Lambda, \quad (4)$$

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

Δ_Λ – границы, в которых находится погрешность результата анализа, мг/кг, (устанавливается в лаборатории при реализации МВИ). Допускается показатели качества результатов анализа при внедрении МВИ устанавливать расчетным способом на основе выражения:

$$\Delta_\Lambda = 0{,}84 \cdot \Delta = 0{,}84 \cdot 0{,}01 \cdot \delta \cdot X \quad (5)$$

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

15 Внутренний контроль качества результатов измерений

15.1 Контроль качества результатов измерений в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль процедуры измерений;

– контроль стабильности результатов измерений.

15.2 Оперативный контроль процедуры измерений осуществляют на основе оценки погрешности результатов измерений при реализации отдельно взятой контрольной процедуры и сравнения полученной оценки (результата контрольной процедуры) с нормативом контроля.

Оперативный контроль процедуры измерений реализуется с применением образца для контроля (далее – ОК) и метода разбавления пробы. В качестве ОК следует использовать стандартные образцы состава дерново-подзолистой супесчаной почвы и чернозема типичного.

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

15.3.1 Результат контрольной процедуры Кк, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$K_k = X - B, \qquad (6)$$

где X – измеренное значение массовой доли металла в ОК (14.1), мг/кг;

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

15.3.2 Норматив контроля К, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_{\Lambda} \qquad (7)$$

15.3.3 Проводят сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля.

Если результаты контрольной процедуры удовлетворяет условию (7) процедуру измерений признают удовлетворительной.

$$K_k \le K, \qquad (8)$$

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

15.3.4 Результаты контрольной процедуры для контроля погрешности с применением ОК заносят в журнал контроля качества, форма которого приведена в приложении Б.

15.3.5 Анализ ОК выполняют одновременно с пробами в полном соответствии с настоящей МВИ.

15.4 Контрольная процедура для контроля погрешности с применением метода разбавления проб используется для выяснения влияния матрицы пробы на аналитический сигнал и проводится следующим образом:

– выбирают пробу с типичной матрицей;

– выполняют измерение массовой концентрации металла в неразбавленной пробе и в пробе, разбавленной в h раз.

15.4.1 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм³ (мкг/дм³), рассчитывают по формуле:

$$К_к = \eta \overline{C}' - \overline{C}, \qquad (9)$$

где $\overline{C}$ – массовая концентрация металла, мг/дм³ (мкг/дм³) в неразбавленной пробе;

$\overline{C}'$ – массовая концентрация металла, мг/дм³ (мкг/дм³) в разбавленной пробе;

Норматив контроля К, мг/дм³ (мкг/дм³), рассчитывают по формуле:

$$K = 0{,}84\sqrt{\eta^2 \Delta^2_{\overline{c}'} + \Delta_{\overline{c}}{}^2} \qquad (10)$$

где $\pm \Delta_{\overline{C}'} = 0{,}01\overline{C}'$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая массовой концентрации металла, мг/дм3 (мкг/дм3) в разбавленной пробе;

$\Delta_{\overline{C}} = 0{,}01\overline{C}$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая массовой концентрации металла, мг/дм³ (мкг/дм³) в неразбавленной пробе.

15.4.2 Проводят сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля.

Если результаты контрольной процедуры удовлетворяет условию,

$$K_k \le K, \qquad (11)$$

то матрица пробы не оказывает влияния на аналитический сигнал и процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют при большем разбавлении и проводят сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля для пробы разбавленной в h и nh раз. Если результаты контрольной процедуры удовлетворяют условию (10), то процедуру измерений признают удовлетворительной. За результат измерения принимают результат анализа пробы,

разбавленной в h раз, и анализ всей серии проводят из проб, разбавленных в h раз.

15.4.3 При неудовлетворительных результатах внутреннего оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода разбавления или в том случае, если метод разбавления нельзя использовать из-за того, что величина массовой концентрации при разбавлении опускается ниже нижней границы диапазона измерения, измерение проб выполняют методом стандартных добавок, согласно 11.3. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

15.4.4 Результаты оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода разбавления заносят в журнал контроля качества, форма которого приведена в приложении В.

15.5 Контроль стабильности результатов анализа проводят с целью подтверждения лабораторией компетентности в обеспечении качества результатов измерений и оценки деятельности лаборатории в целом.

15.5.1 Контроль стабильности результатов измерений проводят с использованием контрольных карт согласно [2].

15.5.2 Процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются в руководстве по качеству конкретной лаборатории.

Приложение А
(рекомендуемое)

Форма регистрации результатов измерений массовой доли металлов

Проект:
Матрица:
Объем пробы:
Дата проведения анализа:

Шифр пробы	Масса, г	Коэффициент влажности	Массовая концентрация металла, мг/дм³ (мкг/м³)				Массовая доля металла X, мг/кг
			C_1	C_2	C_3	$\overline{C}$	
Хол.проба №1	–	–					
ОК № 1							
проба №1							
проба № 2							
проба ...							
проба №20							
Хол.проба № 2							
ОК № 2							
проба №21							
проба№ 22							
проба№ 23							
проба							
проба							

Оператор_____ _____
подпись расшифровка подписи

Приложение Б
(рекомендуемое)

Форма регистрации результатов оперативного контроля погрешности с использованием образцов для контроля

Проект:
Матрица:
Дата проведения анализа:

Наименование ОК	Определяемый металл	Аттестованное значение металла в ОК, мг/кг	Массовая доля металла X, мг/кг	Результат контрольной процедуры $К_к$,мг/кг	Норматив оперативного контроля погрешности К, мг/кг

Оператор_____ _____
подпись расшифровка подписи

Приложение В
(рекомендуемое)

Форма регистрации результатов оперативного контроля погрешности с использованием метода разбавления пробы

Проект:
Матрица:
Дата проведения анализа:

Шифр пробы	Наименование металла	Массовая концентрация, мкг/дм^3		Результат контрольной процедуры K_K, мкг/дм^3	Норматив оперативного контроля погрешности К, мкг/дм^3
		неразбавленной пробы	разбавленной пробы		

Оператор_____ _____
подпись расшифровка подписи

Библиография

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

[2] Рекомендация ГСИ МИ 2335-2003 Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

ЛИСТ РЕГИСТРАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ

Номер изменения	Номер листа (страницы)				Номер документа	Подпись	Дата внесения изменения
	измененного	замененного	нового	аннулированного			

УДК 504.53.054 Т58

Ключевые слова: металлы, почва, донные отложения, методика выполнения измерений, атомно-абсорбционный анализ

Отпечатано в типографии ООО «Вектор ТиС»
603105, Нижний Новгород, ул. Б. Панина, д. 3а, оф. 322,
тел.: (831) 218-51-36, 218-51-37,
тел./факс 218-77-40

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Государственное учреждение
«Научно-производственное объединение «Тайфун»
249038, г. Обнинск Калужской обл., пр. Ленина, 82
телефон: (48439) 7-15-02 факс: (48439) 4-09-10
Аттестат аккредитации на право аттестации МВИ

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 2.18 – 2005

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой доли металлов в пробах почв и донных отложений,* разработанная *ГУ «НПО «Тайфун»* и регламентированная в

РД 52.18. -2005 «Методические указания. Определение массовой доли металлов в пробах почв и донных отложений. Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии»

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 повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при доверительной вероятности P=0,95

Наименование металла	Диапазон измерений массовой доли металла, мг\кг	Показатель повторяемости, (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной неисключенной систематической погрешности) $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности методики) $\pm\delta$, %
Алюминий	100 – 100000	7	10	23	30
Барий	0,3 – 20000				
Бериллий	0,01 – 1000				
Кальций	5 – 100000				
Кадмий	0,01 – 100				
Кобальт	0,2 – 1000				
Хром	0,5 – 1000				
Медь	0,2 – 1000				
Железо	10 – 100000				
Калий	100 – 100000				
Литий	0,5 – 1000				
Магний	60 – 10000				
Марганец	0,2 – 1000				
Натрий	100 – 10000				
Никель	0,3 – 1000				
Свинец	0,2 – 1000				
Стронций	10 – 1000				
Ванадий	1 – 1000				
Цинк	1 – 1000				

2. Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Предел повторяемости, (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений) r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, %
20	28

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методи выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства 14.03.2005 г.

Генеральный директор объединения А.Д. Орлянский

Главный метролог объединения А.Ф. Ковалев

gost.e-ecolog.ru