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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.18.583 –
2011**

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

г. Обнинск
ФГБУ «ВНИИГМИ-МЦД»
2012

Предисловие

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

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

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 06.06.2011 г.

4 УТВЕРЖДЕН заместителем Руководителя Росгидромета 07.06.2011 г.

5 СВЕДЕНИЯ О МЕТОДИКЕ (МЕТОДЕ) ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

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

Содержание

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

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

Дата введения – 2012–01–01

1 Область применения

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

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

П р и м е ч а н и е – Верхний предел измерения массовой доли сурьмы может быть увеличен путем разбавления пробы.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.004–91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования

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

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

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

ГОСТ 12.4.021–75 ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования

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

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

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

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

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

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

П р и м е ч а н и е – Ссылки на остальные нормативные и технические документы приведены в разделе 5.

3 Термины и определения

В настоящем руководящем документе применены следующие термины с соответствующими определениями:

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

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

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

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

4 Требования к показателям точности измерений

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

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

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

Т а б л и ц а 1

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

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

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

Т а б л и ц а 2

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

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

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

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

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

- графитовые трубки с коаксиальной графитовой платформой;

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

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

- аппарат для получения бидистиллированной воды типа БД-2;

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

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

- государственный стандартный образец (ГСО) состава раствора ионов сурьмы (III) с массовой концентрацией 0,100 мг/см³, ГСО 7204–95;

- стаканчики тефлоновые объемом 50 см³;
- колбы мерные по ГОСТ 1770–74, исполнения 2, 2-го класса точности вместимостью 25 см³ – 50 шт., 50 см³ – 5 шт., 100 см³ – 5 шт.;
- одноканальные пипетки переменного объема вместимостью от 0,2 до 1,0 см³ с погрешностью дозирования не более 2 % фирмы Eppendorf – 2 шт.;
- одноканальные пипетки переменного объема вместимостью от 1,0 до 5,0 см³ с погрешностью дозирования не более 0,6 % фирмы LAB MATE⁺ – 1 шт.;
- полипропиленовые наконечники к пипеткам Eppendorf вместимостью от 0,2 до 1,0 см³;
- полипропиленовые наконечники к пипеткам LAB MATE⁺, вместимостью 5,0 см³;
- воронки по ГОСТ 19908–90 с наружным диаметром 45 мм – 50 шт.;
- пробирки градуированные по ГОСТ 1770–74, исполнения 2, вместимостью 10 см³ – 50 шт.;
- цилиндры мерные по ГОСТ 1770 – 74, исполнения 1, вместимостью 25 см³ – 2 шт., 50 см³ – 2 шт.;
- флаконы и банки цилиндрические полиэтиленовые с навинчивающимися крышками для Хранения проб и реактивов по ТУ 6-19-45–74, вместимостью 50 см³ – 100 шт., 100 см³ – 10 шт.;
- фильтры обеззоленные «белая лента» по ТУ 2642-001-42624157–98;
- ступки и пестики фарфоровые по ГОСТ 9147–80;
- сито лабораторное с диаметром отверстий 1 мм СЛ-ЭБ-200.

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования с характеристиками, обеспечивающими погрешность измерения, указанную в разделе 5.1.

5.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы:

- кислота фтористоводородная особой чистоты по МРТУ 6-09-4161–67;
- кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125–84;
- кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261–77;
- кислота хлорная по МРТУ 6-09-6604–70, х.ч.;

- палладий металлический по ГОСТ 14836–82, порошок (99,94);
- магний нитрат 6-водный по ГОСТ 11088–75, ч. д. а.;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;
- вода бидистиллированная;
- сода кальцинированная техническая по ГОСТ 5100–85.

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других реактивов, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 5.2.

6 Метод измерений

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

6.2 Методика предусматривает следующие этапы:

- перевод сурьмы в раствор путем разложения проб смесью азотной, хлорной и плавиковой кислот;
- измерение массовой концентрации сурьмы в растворе проб методом атомно-абсорбционной спектрометрии в электротермическом режиме;
- расчет массовой доли сурьмы в пробах.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

7.2 Помещение, в котором проводятся измерения, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией согласно ГОСТ 12.4.021,

соответствовать требованиям пожарной безопасности согласно ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения согласно ГОСТ 12.4.009.

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

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

7.5 Хлорную кислоту хранят в стеклянных бутылках 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 Плавиковую кислоту хранят в посуде из тефлона или полиэтилена, отмеривают кислоту пипетками с полипропиленовыми наконечниками.

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

8 Требования к квалификации операторов

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

9 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений должны соблюдаться следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С 20 ± 5 ;
- относительная влажность окружающего воздуха, % от 30 до 80;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.) от 90 до 104 (от 700 до 790);
- частота питающей сети, Гц 50 ± 1 ;
- напряжение питающей сети переменного тока, В 220 ± 20 .

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Подготовка посуды для отбора и хранения проб и растворов

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

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

- тщательно промыть водопроводной водой с моющими средствами;
- замочить не менее чем на 1 ч в горячей, разбавленной (1:3) соляной кислоте;
- тщательно промыть водопроводной водой;
- 3 или 4 раза ополоснуть дистиллированной водой;
- промыть разбавленной (1:3) азотной кислотой;
- тщательно промыть бидистиллированной водой;
- посуду просушить на воздухе.

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

10.2 Отбор, упаковка, консервация, транспортирование и хранение проб

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

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

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

П р и м е ч а н и е – Допускается использование проб полевой влажности.

10.3 Приготовление растворов и реактивов

10.3.1 Раствор азотной кислоты (1:3) готовят путем разбавления 330 см³ концентрированной азотной кислоты до 1000 см³ бидистиллированной водой.

10.3.2 Раствор азотной кислоты 0,1 N готовят путем разбавления 6,7 см³ концентрированной азотной кислоты до 1000 см³ бидистиллированной водой.

10.3.3 Раствор азотной кислоты 15 %-ный готовят путем разбавления 170 см³ концентрированной азотной кислоты до 1000 см³ бидистиллированной водой.

10.3.4 Раствор соляной кислоты (1:3) готовят путем разбавления 330 см³ концентрированной соляной кислоты до 1000 см³ бидистиллированной водой.

10.3.5 Для приготовления раствора нитрата палладия с массовой концентрацией палладия 10 г/дм³ в термостойкий стакан вместимостью 50 см³ помещают 1,00 г порошкообразного палладия, добавляют 5 см³ концентрированной азотной кислоты и нагревают на электроплитке до 50 см³, помещают 1,00 г порошкообразного палладия, добавляют 5 см³ концентрированной азотной кислоты и нагревают на электроплитке до полного растворения металла. После охлаждения раствор переносят в

мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки раствором азотной кислоты 15 %-ной. Хранят в полиэтиленовой посуде.

10.3.6 Для приготовления модификатора матрицы Pd+Mg в мерную колбу вместимостью 25 см³ помещают 0,086 г нитрата магния, приливают 7,5 см³ раствора нитрата палладия, растворяют при перемешивании и доводят до метки бидистиллированной водой.

10.3.7 Исходный градуировочный раствор сурьмы с массовой концентрацией 10 мг/дм³ (10000 мкг/дм³) готовят из ГСО состава раствора ионов сурьмы с массовой концентрацией 100 мг/дм³ путем разбавления его в десять раз раствором соляной кислоты (1:3). Для этого в мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят примерно 10 см³ соляной кислоты (1:3), 5 см³ ГСО, доводят объем до метки соляной кислотой (1:3) и переносят в полиэтиленовую банку. Полученный раствор следует хранить не более 6 месяцев.

10.3.8 Исходный градуировочный раствор сурьмы с массовой концентрацией 1000 мкг/дм³ готовят из исходного градуировочного раствора с массовой концентрацией 10 мг/дм³ путем разбавления его в десять раз раствором соляной кислоты (1:3). Для этого в мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят примерно 10 см³ соляной кислоты (1:3), 5 см³ исходного градуировочного раствора с массовой концентрацией 10 мг/дм³, доводят объем до метки соляной кислотой (1:3) и переносят в полиэтиленовую банку. Полученный раствор следует хранить не более 6 месяцев.

10.3.9 Для приготовления рабочих градуировочных растворов сурьмы с массовыми концентрациями 10,0; 20,0; 50,0; 70,0; 100,0 мкг/дм³ в мерные колбы вместимостью 100 см³ переносят соответствующие аликвоты исходного градуировочного раствора сурьмы (таблица 3) и доливают до метки в колбе раствором соляной кислоты (1:3). Рабочие градуировочные растворы следует хранить не более двух недель.

Т а б л и ц а 3

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

10.4 Разложение проб

10.4.1 Навеску пробы массой ($0,30 \pm 0,05$) г переносят в тефлоновый стаканчик вместимостью 50 см³, добавляют 1 см³ концентрированной хлорной кислоты, 1 см³ концентрированной азотной кислоты и 3 см³ концентрированной плавиковой кислоты.

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

10.4.3 Добавляют еще 2 см³ концентрированной азотной кислоты, 3 см³ концентрированной плавиковой кислоты и выдерживают 1 ч при температуре (90 ± 10) °С.

Через 1 ч повышают температуру до (150 ± 10) °С, выпаривают смесь до влажных солей, добавляют 1 см³ концентрированной азотной кислоты, 20 см³ бидистиллированной воды и кипятят до растворения осадка и уменьшения объема примерно в 2 раза.

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

10.4.5 Раствор пробы переливают или отфильтровывают через предварительно промытый фильтр в мерную колбу вместимостью 25 см³. Промывают осадок на фильтре раствором азотной кислоты 0,1 N, доводят

до метки в колбе бидистиллированной водой и переносят в пластиковый флакон.

10.5 Подготовка холостой пробы к анализу

10.5.1 Одновременно с пробами почв и донных отложений проводят подготовку к анализу холостой пробы. Для этого в тефлоновый стаканчик объемом 50 см³ добавляют 1 см³ концентрированной хлорной кислоты, 1 см³ концентрированной азотной кислоты и 3 см³ концентрированной плавиковой кислоты, закрывают крышкой и нагревают в течение 1 ч при температуре (50±10) °С.

10.5.2 Добавляют еще 2 см³ концентрированной азотной кислоты, 3 см³ концентрированной плавиковой кислоты и выдерживают 1 ч на электрической плитке при температуре (90±10) °С. Повышают температуру до (150±10) °С и выпаривают смесь до влажных солей.

10.5.3 Добавляют 1 см³ концентрированной азотной кислоты, 20 см³ бидистиллированной воды и кипятят до уменьшения объема примерно в два раза. Полученный раствор переливают или отфильтровывают через предварительно промытый фильтр в мерную колбу вместимостью 25 см³, доводят до метки бидистиллированной водой и переносят в пластиковый флакон.

10.6 Подготовка спектрометра к работе

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

- длина волны, нм217,6;
- оптическая щель, нм0,7;
- время измерения на шаге атомизации, с3,0.

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

Т а б л и ц а 4

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

10.7 Установление градуировочной характеристики

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

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

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

– построение градуировочного графика начинают с измерения градуировочного раствора с минимальной массовой концентрацией и заканчивают измерением градуировочного раствора с максимальной массовой концентрацией;

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

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

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Выполнение измерений в режиме электротермической атомизации

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

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

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

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

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

11.2 Выполнение измерений методом стандартных добавок

11.2.1 Атомизируют аликвоту раствора азотной кислоты 0,1 N.

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

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

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

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

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

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

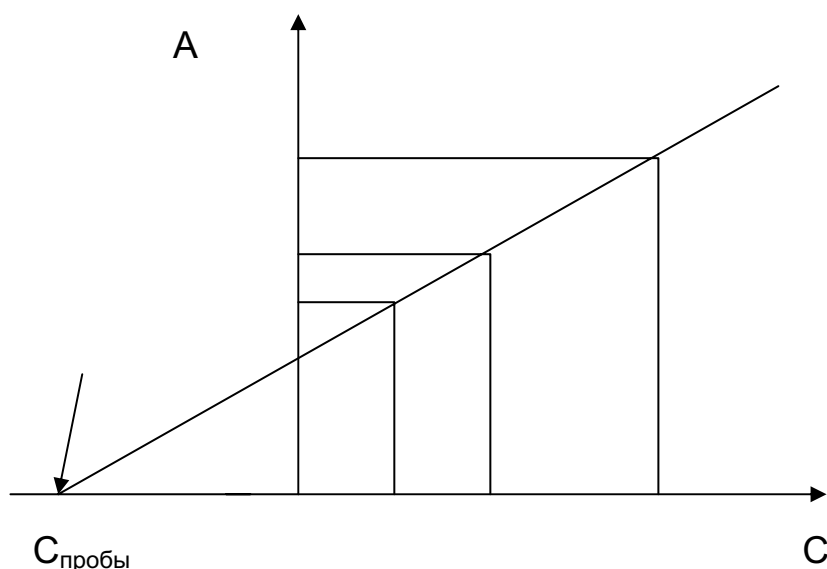


Рисунок – Зависимость аналитического сигнала A от массовой концентрации C

12 Проверка приемлемости результатов параллельных измерений

12.1 Результатом измерений массовой концентрации сурьмы $\bar{C}$, мкг/дм³, является среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, рассчитанное по формуле

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

где C_1, C_2 – результаты параллельных определений массовой концентрации сурьмы, мкг/дм³.

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

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

где $r = 22\%$ – предел повторяемости для двух результатов параллельных определений при массовой концентрации сурьмы от 10 до 300 мкг/дм³ (что соответствует диапазону измерений от 1,0 до 25 мг/кг включительно в соответствии с таблицей 2).

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

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

где C_3 – результат третьего параллельного определения, мкг/дм³.

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

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

где $C_{\max}, C_{\min}$ – максимальное и минимальное значения из трех полученных результатов параллельных определений, мкг/дм³;

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

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

13 Вычисление результатов измерений

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

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

где $\bar{C}$ – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации сурьмы в пробе, признанных приемлемыми (см. раздел 12), мкг/дм³;

$\bar{C}_x$ – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации сурьмы в холостой пробе, признанных приемлемыми (раздел 12), мкг/дм³;

V – объем раствора, полученный после разложения пробы (по 10.4), дм³;

m – масса пробы, взятая на анализ, г.

14 Оформление результатов измерений

Результат измерений проб представляют в виде

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

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

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

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

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

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

15 Внутренний контроль качества результатов измерений

15.1 Общие положения

Внутренний контроль качества результатов измерений в лаборатории предусматривает:

- проверку приемлемости результатов параллельных измерений согласно разделу 12;
- контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля (ОК);
- контроль процедуры измерений с использованием метода добавок (согласно МИ 2335);
- контроль стабильности результатов измерений.

15.2 Контроль процедуры измерений проб с использованием ОК

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

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

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

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

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

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

$$K = \Delta_k, \quad (9)$$

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

15.2.3 Проводят сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля. Процедуру измерений признают

удовлетворительной, если результаты контрольной процедуры удовлетворяют условию

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

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

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

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

15.3 Контроль процедуры измерений проб с использованием метода добавок

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

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

$$K_k = X' - X - D, \quad (11)$$

где D – добавка сурьмы, мг/кг.

Норматив контроля K , мг/кг, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{A,X'}^2 + \Delta_{A,X}^2}, \quad (12)$$

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

15.3.3 Проводят сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля.

Если результаты контрольной процедуры удовлетворяют условию,

$$|K_k| \leq K, \quad (13)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

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

15.4 Контроль стабильности результатов измерений

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

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

Приложение А
(рекомендуемое)

**Форма рабочего журнала регистрации результатов измерений
массовой доли сурьмы**

Проект:

Дата проведения анализа:

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

Оператор_____

подпись

расшифровка подписи

Приложение Б
(рекомендуемое)

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

Проект:

Дата проведения анализа:

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

Оператор _____
подпись

расшифровка подписи

**Приложение В
(рекомендуемое)**

**Форма рабочего журнала
регистрации результатов контроля погрешности
с использованием метода добавок**

Проект:

Добавка:

Дата проведения измерений:

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

Оператор _____
подпись

_____ расшифровка подписи

Библиография

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

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

Лист регистрации изменений

Номер изме- нения	Номер страницы				Номер докумен- та (ОРН)	Под- пись	Дата	
	изменен- ной	заменен- ной	новой	аннули- рованной			вне- сения изме- ния	вве- дения изме- нения

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

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений
№ 18.24–2010

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

разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун»), Победы ул., 4, Обнинск Калужской обл., 249038,

ды и регламентированная в

РД 52.18.583–2011 «Методика измерений массовой доли сурьмы в пробах почв и донных отложений методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией» (30 с.)

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

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

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

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

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

Генеральный директор



В.М. Шершаков

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

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

Таблица 1

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

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

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

Таблица 2

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

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:

- контроль исполнителем проведения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

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

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

Дата выдачи свидетельства 20.10.10

Начальник ЦМТР –

главный метролог ФГБУ «НПО «Тайфун»



А.Ф. Ковалев