

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А.А.Соловьянов



2000 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**

ПНД Ф 16.3.24-2000

Методика допущена для целей государственного экологического
контроля

**МОСКВА
2000 г.**

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Госкомэкологии России.

Главный метролог
Госкомэкологии России



К.И.Машкович

Начальник ГУАК



Г.М.Цветков

Разработчик: ОАО "Кировский завод по обработке
цветных металлов"

Адрес: 610016, г.Киров, Октябрьский пр-т, 18

Телефон: (833-2) 40 66 66

Факс: (833-2) 23 26 33

Область применения

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб отходов (шламов, шлаков) цветной, черной металлургии и гальванических производств для определения в них массовой доли кислоторастворимых форм металлов атомно-абсорбционным методом. Поскольку в этих отходах кислоторастворимые формы составляют 96-98% общего содержания металлов, результатом анализа можно считать определение валового содержания металлов.

Диапазоны определяемых концентраций металлов приведены в таблице 1.

Таблица 1

| Наименование компонента | Массовая доля определяемого компонента, % | |
|-------------------------|---|---------------------|
| | 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

Метод основан на распылении растворов анализируемых проб в пламя горелки атомизатора и изменении 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 желатным 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.

Допускается концентрирование другим возможным способом.

2 Приписанные характеристики погрешностей измерений

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

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости.

Таблица 2

| Наименование и массовая доля определяемого компонента, % | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , % | Показатель точности (границы относительной погрешности при $P=0,95$), $\pm\delta$, % |
|---|--|--|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Алюминий (без концентрирования) от 0,01 до 1,0 вкл. св. 1,0 до 20,0 вкл. | 12 6 | 22 11 | 44 22 |
| Железо (без концентрирования) от 0,1 до 25,0 вкл. | 11 | 19 | 38 |
| Кадмий (с концентрированием) от 0,0001 до 0,25 вкл. | 14 | 24 | 48 |
| Кадмий (без концентрирования) от 0,01 до 0,2 вкл. св. 0,2 до 5,0 вкл. | 10 5 | 18 9 | 36 18 |
| Кальций (без концентрирования) от 0,1 до 2,0 вкл. св. 2,0 до 25,0 вкл. | 8 5 | 13 8 | 26 16 |
| 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. | 15 | 25 | 50 |
| Марганец (без концентрирования) от 0,05 до 0,5 вкл. св. 0,5 до 5,0 вкл. | 12 6 | 20 10 | 40 20 |

| Наименование и массовая доля определяемого компонента, % | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , % | Показатель точности (границы относительной погрешности при $P=0.95$), $\pm\delta$, % |
|--|--|--|--|
| Медь (с концентрированием) от 0,001 до 0,025 вкл. | 13 | 23 | 46 |
| Медь (без концентрирования) от 0,025 до 0,5 вкл. | 10 | 17 | 34 |
| св. 0,5 до 25,0 вкл. | 5 | 8 | 16 |
| Никель (с концентрированием) от 0,001 до 0,5 вкл. | 13 | 23 | 46 |
| Никель (без концентрирования) от 0,05 до 0,5 вкл. | 13 | 23 | 46 |
| св. 0,5 до 10,0 вкл. | 6 | 11 | 22 |
| Хром (без концентрирования) от 0,01 до 50,0 вкл. | 5 | 9 | 18 |
| Цинк (с концентрированием) от 0,001 до 0,025 вкл. | 12 | 22 | 44 |
| Цинк (без концентрирования) от 0,025 до 0,5 вкл. | 12 | 22 | 44 |
| св. 0,5 до 20,0 вкл. | 6 | 11 | 22 |

Значения показателя точности методики используют при :

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

3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

3.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

- спектрофотометр атомно-абсорбционный, модель «Спектр-5»;
- 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 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 квадрантные ВЛКТ-500г по ГОСТ 24104;
- весы лабораторные 2-ого кл. точности ВЛР-200г по ГОСТ 24104;
- Государственные стандартные образцы с аттестованным содержанием ионов металлов 1мг/см³ или 10мг/см³: алюминия, кадмия, железа, кальция, магния, марганца, меди, никеля, хрома, цинка;
- пипетки вместимостью 1; 2; 5; 10; 20 см³ по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169;
- колбы мерные вместимостью 50; 100; 250; 500; 1000 см³ по ГОСТ 1770;
- цилиндры мерные вместимостью 50; 100; 1000 см³ по ГОСТ 1770;
- шкаф сушильный общелабораторного назначения по ГОСТ 13374 с $t=(105\pm 5)^\circ\text{C}$;
- плитки электрические по ГОСТ 14919;
- теплоэлектровентилятор «Луч»;
- шпатели пластмассовые по ГОСТ 19126;
- фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента», «белая лента» по ТУ 6-09-1678;
- бумага индикаторная универсальная для контроля рН по ТУ 6-09-1181.

3.2 Посуда

- стаканы химические вместимостью 100; 250; 1000 см³ 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 см³.

3.3 Реактивы

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709, бидистиллированная или деионизированная по ИСО 3696 (2 степени чистоты);
- кислота азотная по ГОСТ 4461;
- кислота уксусная по ГОСТ 6175;
- кислота соляная по ГОСТ 3118;
- аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117.

Все реактивы должны быть квалификации х.ч. или ч.д.а.

Допускается использование средств измерений, оборудования и реактивов, технические и метрологические характеристики которых не ниже указанных.

4 Условия безопасного проведения работ

- 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 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.

5 Требования к квалификации операторов

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий методикой атомно-абсорбционного анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра.

6 Условия выполнения измерений

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях.
Температура окружающего воздуха $(20 \pm 5)^\circ \text{C}$;
Атмосферное давление 97,3-104,6 кПа (730-780 мм.рт. ст.);
Влажность воздуха не более 80% при температуре 25°C ;
Частота переменного тока 50 ± 1 Гц;
Напряжение в сети 220 ± 10 В.

7 Отбор проб

- Для отбора, хранения и транспортировки проб следует применять химически стойкие к исследуемой среде банки из стекла или полиэтилена, полиэтиленовые пакеты. Банки должны иметь навинчивающиеся или притертые крышки. Емкости для отбора проб должны быть пронумерованы.
- Перед отбором проб отходы подвергаются наружному осмотру для визуального определения их однородности и влажности.
- Для отбора проб выбираются одна или несколько пробных площадок размером не более 1x1 м.

- С пробных площадок отбираются единичные пробы в соответствии с ГОСТ 17.1.3.01 и ГОСТ 17.4.4.02.
- 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 0,5м – из одного слоя, более 0,5м – из всех слоев (через 0,5 м).
- Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг; полиэтиленовый пакет с отобранными пробами завязывают узлом.
- При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:
 - цель анализа;
 - место, время отбора;
 - номер пробы;
 - должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу, дата.

8 подготовка к выполнению измерений

8.1 Подготовка прибора

Подготовку прибора 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, нм | Пламя | Спектральная ширина щели, мм |
|----------|-------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Кадмий | 228,8 | Ацетилен-воздух, пропан-воздух | 0,05; 0,25 |
| Медь | 324,8 | «-« «-« | 0,25 |
| Хром | 357,9 | «-« «-« | 0,25; 0,5 |
| Железо | 248,3 | «-« «-« | 0,5 |
| Магний | 285,2 | «-« «-« | 0,25 |
| Марганец | 279,5 | «-« «-« | 0,5 |
| Никель | 232,0 | «-« «-« | 0,5 |
| Цинк | 213,0 | «-« «-« | 0,25 |
| Кальций | 422,7 | «-« «-« | 0,05 |
| Алюминий | 309,3 | «-« «-« | 0,25 |

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 *Ацетатно-буферный раствор.*

77,0 г ацетата аммония растворяют бидистиллированной или деионизированной водой в мерной колбе вместимостью 1 дм³. Добавляют 20 см³ уксусной кислоты. Доводят объем раствора в колбе до метки бидистиллированной водой и фильтруют через двойной фильтр «синяя лента»

8.2.2 *Смесь кислот – царская водка.*

Смешивают концентрированную азотную и концентрированную соляную кислоты в соотношении 1:3.

8.2.3 *Кислота азотная, раствор №1.*

7 см³ концентрированной азотной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят до метки бидистиллированной водой.

8.2.4 *Кислота азотная, раствор №2.*

140 см³ концентрированной азотной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят до метки бидистиллированной водой, перемешивают, фильтруют через двойной фильтр «синяя лента».

8.2.5 *Градуировочные растворы ионов металлов.*

Растворы готовят из ГСО с содержанием ионов металлов 1 мг/см³.

8.2.5.1 Приготовление градуировочного раствора с содержанием ионов металлов 0,01 мг/см³: в мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят 0,5 см³ ГСО и доводят объем в колбе до метки раствором азотной кислоты №1.

8.2.5.2 Приготовление градуировочного раствора с содержанием ионов металлов 0,001 мг/см³: в мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят 5 см³ раствора с содержанием ионов металлов 0,01 мг/см³ и доводят объем в колбе до метки раствором азотной кислоты №1.

Для приготовления градуировочных растворов ионов металлов с меньшим содержанием используют растворы ионов металлов с содержанием 0,001 мг/см³. Отбирают аликвотные объемы, переносят в мерные колбы, доводят до метки раствором азотной кислоты №1 и перемешивают.

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

8.2.5.3 При использовании проточно-инжекционного блока рН градуировочных растворов должен быть 4-6 ед.рН. Градуировочные растворы ионов металлов готовят из раствора с содержанием $0,001 \text{ мг/см}^3$. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают аликвоту, приливают 20 см^3 ацетатно-буферного раствора и доводят до метки бидистиллированной водой.

8.3 Построение градуировочного графика и контроль его стабильности.

8.3.1 Измеряют абсорбцию градуировочных растворов в порядке возрастания массовой концентрации определяемого элемента.

8.3.2 Через каждые 10 проб повторяют измерение одного из градуировочных растворов.

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

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности (неточно приготовленные АС, несоблюдение условий табл. 3 и др.) и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

8.4 Подготовка проб к анализу.

8.4.1 Пробы доводят до воздушно-сухого состояния в течение 1-2 недель, в зависимости от содержания влаги, разложив на слое бумаги на лабораторном столе. Измельчают в фарфоровой ступке, хранят в коробках или в пакетах.

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

8.4.3 При определении кислоторастворимой формы металлов две параллельные навески массой $0,2-1,0 \text{ г}$ растворяют в «царской водке»

Таблица 4

Диапазон измерений, значение предела воспроизводимости при вероятности $P=0.95$

| Массовая доля металлов, % | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % |
|--|--|
| Алюминий (без концентрирования) от 0,01 до 1,0 вкл. св. 1,0 до 20,0 вкл. | 62 31 |
| Железо (без концентрирования) от 0,1 до 25,0 вкл. | 53 |
| Кадмий (с концентрированием) от 0,0001 до 0,25 вкл. Кадмий (без концентрирования) от 0,01 до 0,2 вкл. св. 0,2 до 5,0 вкл. | 67 50 25 |
| Кальций (без концентрирования) от 0,1 до 2,0 вкл. св. 2,0 до 25,0 вкл. | 36 22 |
| Магний (без концентрирования) от 0,05 до 0,5 вкл. св. 0,5 до 30,0 вкл. | 48 34 |
| 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. | 70 56 28 |
| Медь (с концентрированием) от 0,001 до 0,025 вкл. | 64 |
| Медь (без концентрирования) от 0,025 до 0,5 вкл. св. 0,5 до 25,0 вкл. | 48 22 |

(2-10 см³ в зависимости от массы), перемешивая стеклянной палочкой, и фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 200-1000 см³, доводят до метки бидистиллированной водой.

При использовании проточно-инжекционного блока 25 см³ подготовленной пробы доводят буферным раствором до метки в мерной колбе вместимостью 50см³. Результат умножают на 2.

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

$$g = \frac{P_{\text{возд.сух.}} - P_{\text{сух.}}}{P_{\text{возд. Сух.}}} * 100, \text{ где}$$

g - гигроскопическая влага, %

P_{возд.сух.} - масса воздушно-сухой навески; г

P_{сух.} - масса абсолютно-сухой навески, г

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

Определяют коэффициент пересчета на абсолютно-сухую пробу:

$$K = \frac{100}{100 + g_{\text{ср}}}, \text{ где}$$

g - гигроскопическая влага.

Точная масса навески рассчитывается по формуле:

$$m_1 = m * K, \text{ где}$$

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 ± 2)° С, 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 пробы и регистрируют значения атомно-абсорбционных сигналов анализируемых проб или значения концентрации в пробах.

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 проб, так и градуировочных растворов.

10 Вычисление результатов измерений

Содержание металлов в % рассчитывают по формуле:

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

где C – концентрация металлов в растворе, мг/дм³;

V – объем, до которого доведена проба, см³;

m₁ – масса навески в пересчете на абсолютно-сухое вещество, г.

Для двух параллельных определений получают два значения концентрации в % X₁ и X₂ и рассчитывают среднее арифметическое:

$$X_{cp} = (X_1 + X_2)/2,$$

Расхождение между результатами единичного анализа, полученными в условиях повторяемости, не должно превышать предела повторяемости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве

окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела повторяемости r для двух результатов единичного анализа рассчитывают через показатель повторяемости σ_r , значения которого приведены в таблице 2.

$$r = 2,77 \sigma_r * 0.01$$

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

11 Оформление результатов измерений

Результат измерения X в документах, выдаваемых лабораторией, может быть представлен в виде:

$$X \pm \Delta, P=0.95, \text{ где } \Delta_x = 0.01 * \delta_x * X \text{ (X-массовая доля металлов в пробе);}$$

Значения δ_x приведены в таблице 2.

Допустимо представлять результат в виде:

$$X \pm \Delta_n, P=0.95, \text{ при условии } \Delta_n < \Delta,$$

где Δ_n - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_n = 0.84 \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12 Оценка приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости

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

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

| Массовая доля металлов, % | Предел воспроизводимости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % |
|---|---|
| Никель (с концентрированием) от 0,001 до 0,5 вкл. | 64 |
| Никель (без концентрирования) от 0,05 до 0,5 вкл. | 64 |
| св. 0,5 до 10,0 вкл. | 31 |
| Хром (без концентрирования) от 0,01 до 50,0 вкл. | 25 |
| Цинк (с концентрированием) от 0,001 до 0,025 вкл. | 62 |
| Цинк (без концентрирования) от 0,025 до 0,5 вкл. | 62 |
| св. 0,5 до 20,0 вкл. | 31 |

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения 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 контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок;

13.2.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_x с нормативом контроля K_d ;

13.2.2 Результат контрольной процедуры K_x рассчитывают по формуле:

$$K_x = | X' - X - C |,$$

где X' - результат контрольного измерения массовой доли металлов в пробе с известной добавкой;

X – результат контрольного измерения массовой доли металлов в рабочей пробе;

C – величина добавки.

13.2.3 Норматив контроля K_d рассчитывают по формуле:

$$K_d = \sqrt{(\Delta_x)^2 + (\Delta_{x'})^2} ,$$

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

$\Delta_{dx} = 0.01 \delta_x X$ (X – массовая доля металлов в пробе);

$\Delta_{dx'} = 0.01 \delta_x X'$ (X' – массовая доля металлов в пробе с добавкой);

13.2.4 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$K_k \leq K_d \quad (1)$$

При невыполнении условия (1) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

13.3 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.



003492

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
Государственный научный метрологический центр
ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 224.10.06.055/2009

Методика выполнения измерений массовых долей металлов (железо, кадмий, алюминий,
наименование измеряемой величины,
магний, марганец, медь, никель, кальций, хром, цинк) в пробах промышленных отходов
(шлаков, шламов металлургического производства) атомно-абсорбционным методом,
объекта и метода измерений
разработанная ОАО «Кировский завод по обработке цветных металлов» (г. Киров)
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов
по разработке МВИ

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ,
другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

диапазон измерений, характеристики погрешности измерений (неопределенность измерений) и (или) характеристики составляющих погрешности (при необходимости – нормативы контроля)

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 3 листах

Зам. директора по научной работе

Зав. лабораторией

Дата выдачи: 24.07.2009

Срок действия: 24.07.2014



С.В. Медведевских

В.И. Панева

**Приложение к свидетельству № 224.10.06.055 / 2009
об аттестации методики 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**

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

| Наименование и массовая доля определяемого компонента, % | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , % | Показатель точности ^{*/} (границы относительной погрешности при вероятности $P=0.95$), $\pm\delta$, % |
|--|--|--|--|
| Алюминий (без концентрирования) от 0.01 до 1.0 вкл. св. 1.0 до 20.0 вкл. | 12 6 | 22 11 | 44 22 |
| Железо (без концентрирования) от 0.1 до 25.0 вкл. | 11 | 19 | 38 |
| Кадмий (с концентрированием) от 0.0001 до 0.25 вкл. Кадмий (без концентрирования) от 0.01 до 0.2 вкл. св. 0.2 до 5.0 вкл. | 14 10 5 | 24 18 9 | 48 36 18 |
| Кальций (без концентрирования) от 0.1 до 2.0 вкл. св. 2.0 до 25.0 вкл. | 8 5 | 13 8 | 26 16 |
| 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 |

^{*/} соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k=2$.

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0.95

| Наименование и массовая доля определяемого компонента, % | Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, % | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % |
|--|--|--|
| Алюминий (без концентрирования) от 0.01 до 1.0 вкл. св. 1.0 до 20.0 вкл. | 33 17 | 61 30 |
| Железо (без концентрирования) от 0.1 до 25.0 вкл. | 30 | 53 |
| Кадмий (с концентрированием) от 0.0001 до 0.25 вкл. Кадмий (без концентрирования) от 0.01 до 0.2 вкл. св. 0.2 до 5.0 вкл. | 39 28 14 | 66 50 25 |
| Кальций (без концентрирования) от 0.1 до 2.0 вкл. св. 2.0 до 25.0 вкл. | 22 14 | 36 22 |
| Магний (без концентрирования) от 0.05 до 0.5 вкл. св. 0.5 до 30.0 вкл. | 28 19 | 47 33 |
| 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. | 42 33 17 | 69 55 28 |
| 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. | 36 28 14 | 64 47 22 |
| 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. | 36 36 17 | 64 64 30 |
| Хром (без концентрирования) от 0.01 до 50.0 вкл. | 14 | 25 |
| 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. | 33 33 17 | 61 61 30 |

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

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

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

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Старший научный сотрудник ФГУП «УНИИМ», к.х.н.,
эксперт-метролог



Тоболкина Н.В.