

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**



Б. В. Новиков

24 августа 2015 г.

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

ПНД Ф 16.3.24-2000

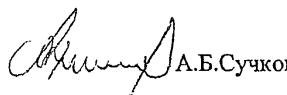
**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**

**МОСКВА
(издание 2015 г.)**

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

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

Заместитель директора ФБУ «ФЦАО»



А.Б.Сучков

Область применения

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

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

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

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

Таблица 1
Диапазоны измерений массовых долей металлов

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

1 Принцип метода

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

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

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

2 Приписанные характеристики погрешностей измерений

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

Таблица 2
Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости,
воспроизводимости

Наименование определяемого компонента, диапазон измерений, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_{\text{отп.}} \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_{\text{вспр.}} \%$	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. 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

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

Значения показателя точности методики используют при:

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

3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реагенты и материалы

3.1 Средства измерений, стандартные образцы и вспомогательное оборудование

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

- лампы полого катода типа ЛС-11 или другие, соответствующие определяемым металлам;
- воздух, сжатый до давления не менее 300 кПа (3 атм.), ГОСТ 17433;
- газы сжатые и сжиженные в баллонах:
 - ацетилен газообразный по ГОСТ 5457
 - пропан-бутановая смесь по ГОСТ 15860 или бытовой газ из городской сети при давлении не менее 1,5 атм.
 - закись азота при давлении не менее 5 атм.;
- весы лабораторные утвержденного типа, класс точности (I) или (II), с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 250 г, ГОСТ Р 53228-2008;
- Стандартные образцы утвержденных типов (ГСО, МСО) с аттестованной массовой концентрацией иона металла, номинальные значения 1 мг/см³ или 10 мг/см³ для алюминия, кадмия, железа, кальция, магния, марганца, меди, никеля, хрома, цинка. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации не более 1% при Р=0,95.
- 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, обеспечивающий поддержание температуры t=(105±2)°C;
- плитки электрические по ГОСТ 14919;
- холодильник;
- экскатор;
- шпатели пластмассовые по ГОСТ 19126;
- фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента», «белая лента» по ТУ 6-09-1678;
- бумага индикаторная универсальная для контроля pH по ТУ 6-09-1181.

Примечание:

- 1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.
- 2 Допускается использование другого оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.
- 3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.2 Посуда

- стаканы химические вместимостью 100; 250; 1000 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 притертymi или винтовыми крышками вместимостью 1000 см³.

3.3 Реактивы

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

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

4 Условия безопасного проведения работ и экологической безопасности

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

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

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

Организация обучения работающих проводится по ГОСТ 12.0.004.

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

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

5 Требования к квалификации операторов

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

6 Условия выполнения измерений

Измерения проводятся в следующих лабораторных условиях:

Температура окружающего воздуха (20 ± 5) °C;

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

Относительная 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 ёмкости из химически инертных материалов для компонентов шламов, шлаков (стекло, полиэтилен). Банки должны иметь навинчивающиеся или притертье крышки. Полиэтиленовые пакеты с отобранными пробами завязываются узлом.

Ёмкости для отбора проб должны быть пронумерованы.

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

Для отбора проб выбираются одна или несколько пробных площадок размером не более 1x1 м.

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

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

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

Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг.

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

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

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

8 Подготовка к выполнению измерений

8.1 Подготовка прибора

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

Таблица 3

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

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Ацетатно-буферный раствор.

77,0 г ацетата аммония растворяют в бидистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³. Добавляют 20 см³ уксусной кислоты. Доводят объем раствора в колбе до метки бидистиллированной водой и фильтруют через двойной фильтр «синяя лента». Срок хранения реактива в закрытой емкости не более 6 мес.

8.2.2 Смесь кислот – царская водка.

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

8.2.3 Кислота азотная, раствор №1.

7 см³ концентрированной азотной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, наполовину заполненную бидистиллированной водой, затем доводят до метки. Срок хранения реактива в закрытой емкости не более 6 мес.

8.2.4 Кислота азотная, раствор №2.

140 см³ концентрированной азотной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, на половину заполненную бидистиллированной водой, затем доводят до метки. Срок хранения реактива в закрытой емкости не более 6 мес.

8.2.5 Градуировочные растворы ионов металлов.

Для каждого определяемого металла готовят серию градуировочных растворов.

П р и м е ч а н и е – Допускается применять многоэлементные градуировочные растворы, приготовленные из соответствующих стандартных образцов утвержденных типов.

Растворы готовят из ГСО (МСО) с номинальной массовой концентрацией ионов металлов 1000 мг/дм³ (1 мг/см³). Раствор с массовой концентрацией ионов металлов 1 мг/см³ можно приготовить из ГСО (МСО) с массовой концентрацией ионов металлов 10 мг/см³.

8.2.5.1 Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией ионов металлов 10 мг/дм³ (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. Срок хранения в холодильнике при 4–8 °С не более 1 месяца.

8.2.5.2 Приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией ионов металлов 1,0 мг/дм³ (0,001 мг/см³): в мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят 5 см³ раствора с массовой концентрацией ионов металлов 0,01 мг/см³ и доводят объем в колбе до метки раствором азотной кислоты №1. Срок хранения в холодильнике при 4–8 °С не более 1 месяца.

Для приготовления градуировочных растворов ионов металлов с меньшим содержанием используют растворы ионов металлов с массовой концентрацией 1,0 мг/дм³ (0,001 мг/см³). Отбирают аликовотные объемы, переносят в мерные колбы, доводят до метки раствором азотной кислоты №1 и перемешивают. Используют свежеприготовленными.

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

8.2.5.3 При использовании проточно-инжекционного блока pH градуировочных растворов должен быть 4-6 единиц pH. Градуировочные растворы ионов металлов готовят из раствора с массовой концентрацией 1,0 мг/дм³ (0,001 мг/см³).

В мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирают аликвоту, приливают 20 см³ ацетатно-буферного раствора и доводят до метки бидистиллированной водой.

8.3 Установление градуировочной характеристики и контроль ее стабильности

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

$$y=a x + b,$$

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

x – значение массовой концентрации определяемого металла, мг/дм³.

П р и м е ч а н и е – Допускается установление градуировочной характеристики проводить с применением программного обеспечения спектрофотометра, указанного в эксплуатационной документации на средство измерений.

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

Градуировочная характеристика признается стабильной, если результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого металла не выходит за интервал $C \pm 0,07 C$, где C – значение массовой концентрации определяемого металла по процедуре приготовления градуировочного раствора, мг/дм³.

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

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

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

8.4 Подготовка проб к анализу.

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

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

8.4.3 При определении кислоторастворимых форм металлов две параллельные навески массой 0,2000-1,0000 г растворяют в «царской водке» (2-10 см³ в зависимости от массы взятой навески), перемешивая стеклянной палочкой, и фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 50-1000 см³ в зависимости от массы взятой навески, доводят до метки бидистиллированной водой. При необходимости, раствор нагревают на плитке электрической для полного растворения пробы.

При использовании проточно-инжекционного блока 25 см³ подготовленной пробы доводят буферным раствором до метки в мерной колбе вместимостью 50 см³. В дальнейшем при обработке результатов измерений, полученный результат умножают на 2.

8.4.4 Для пересчета навески на абсолютно-сухую пробу определяют содержание гигроскопической влаги. Для этого берут три навески одной и той же массы, помещают в предварительно подготовленные фарфоровые чашки и высушивают при $t = (105 \pm 2)^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу до постоянной массы.

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

где g - массовая доля гигроскопической влаги, %

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

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

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

Определяют коэффициент пересчета на абсолютно-сухую пробу:

$$K = \frac{100}{100 + g_{cp}},$$

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

Масса навески на абсолютно-сухую пробу рассчитывается по формуле:

$$m_1 = m \cdot K,$$

где m - масса воздушно-сухой навески; г

K - коэффициент пересчета.

8.4.5 Подготовка фарфоровых чашек.

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

9 Выполнение измерений

- Соответствующую определяемому металлу лампу прогревают 15-20 минут.
- Устанавливают монохроматор на соответствующую анализируемому элементу длину волны.
- Выбирают целесообразную ширину спектральной щели (таблица 3).
- Устанавливают, согласно инструкции к прибору, соотношение газа и подача воздуха для поддержания горения газа, поджигают пламя.
- Ставят на распыление дистиллированную воду.
- Устанавливают нулевую линию по дистиллированной воде.
- Распыляют в пламя градиуровочные растворы, затем аналитические пробы и регистрируют значения атомно-абсорбционных сигналов анализируемых проб или значения массовых концентраций определяемых в них металлов.

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

10 Обработка результатов измерений

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

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

где C – массовая концентрация определяемого металла в аналитической пробе (раствор), мг/дм³;

V – объем аналитической пробы, см³;

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

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

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

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

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

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r_{opp} \cdot X_{cp}.$$

Относительное значение предела повторяемости приведено в таблице 4.

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

Таблица 4

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

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

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

11 Оформление результатов измерений

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

Результат измерения $X_{\text{ср.}}$ в документах, выдаваемых лабораторией, может быть представлен в виде: $X_{\text{ср.}} \pm \Delta$, $P = 0,95$;
где $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_{\text{ср.}}$ ($X_{\text{ср.}}$ – результат измерения массовой доли определяемого металла в пробе отхода, %). Значение δ приведено в таблице 2.

Допустимо представлять результат измерений в виде:

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

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

12 Оценка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

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

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

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

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

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода добавок предусматривает:
проведение контрольного измерения рабочей пробы (навеска);
- внесение в рабочую пробу (навеску) известной добавки раствора соответствующего ГСО в лабораторную посуду с навеской до внесения царской водки.

13.2.1 Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K_d ;

13.2.2 Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

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

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

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

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

13.2.3 Норматив контроля K_d рассчитывают по формуле:

$$K_d = \sqrt{(\Delta_{lx})^2 + (\Delta_{lx'})^2}$$

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

$$\Delta_{lx} = 0,01 \delta_l X_{cp};$$

$$\Delta_{lx'} = 0,01 \delta_l X_{cp}.$$

13.2.4 Процедуры измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K_d$$

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

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

Разработал:

Начальник экологической
лаборатории

Иванова

Е. Б. Иванова

Согласовано:

Главный метролог-
Начальник ЦЛАИТ

Созонов

А. А. Созонов



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)
Государственный научный метрологический институт

СВИДЕТЕЛЬСТВО
об аттестации методики (метода) измерений

№ 222.0014/01.00258/2015

Методика измерений массовых долей металлов (железо, кадмий, алюминий, магний, марганец, медь, никель, кальций, хром, цинк) в пробах промышленных отходов
наименование методики, включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости, объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений (шлаков, шламов металлургического производства) атомно-абсорбционным методом,

предназначенная для применения в испытательных (аналитических) лабораториях, область использования

разработанная ОАО "КЗОЦМ" (610016, г. Киров, Октябрьский проспект, 18)
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику

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

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

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

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009

Показатели точности измерений приведены в приложении на 3 л.

Директор

С.В. Медведевских

Зав. лабораторией

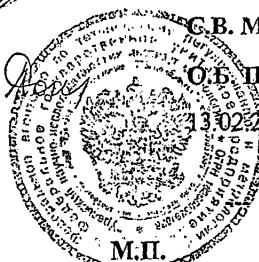
О.Б. Пономарева

Дата выдачи

3.02.2015

Рекомендуемый срок пересмотра
методики измерений:

М.П.



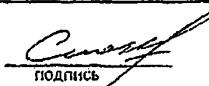
Приложение к свидетельству № 222.0014/01.00258/2015
об аттестации методики измерений

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

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

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

Эксперт-метролог № RUM 02.33.00413-2


подпись

Степанов А.С.
расшифровка подписи

¹ Показатель воспроизводимости установлен при первичной аттестации методики измерений.

Диапазон измерений, %	Относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости, $\sigma_{r,отн.}$, %	Относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости ² , $\sigma_{R,отн.}$, %	Границы относительной погрешности при доверительной вероятности Р= 0,95, $\pm\delta$, %
Никель (с концентрированием) от 0,001 до 0,5 включ.	13	23	46
Никель (без концентрирования) от 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 10,0 включ.	13 6	23 11	46 22
Хром (без концентрирования) от 0,01 до 50,0 включ.	5	9	18
Цинк (с концентрированием) от 0,001 до 0,025 включ.	12	22	44
Цинк (без концентрирования) от 0,025 до 0,5 включ. св. 0,5 до 20,0 включ.	12 6	22 11	44 22

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

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

Эксперт-метролог № RUM 02.33.00413-2


подпись

Степанов А.С.
расшифровка подписи

² Показатель воспроизводимости установлен при первичной аттестации методики измерений.

Диапазон измерений, %	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $R_{отк.} \%$	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $R_{реп.} \%$
Кальций (без концентрирования) от 0,1 до 2,0 включ. св. 2,0 до 25,0 включ.	22 14	36 22
Магний (без концентрирования) от 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 30,0 включ.	28 19	48 34
Марганец (с концентрированием) от 0,001 до 0,05 включ.	42	70
Марганец (без концентрирования) от 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 5,0 включ.	33 17	56 28
Медь (с концентрированием) от 0,001 до 0,025 включ.	36	64
Медь (без концентрирования) от 0,025 до 0,5 включ. св. 0,5 до 25,0 включ.	28 14	48 22
Никель (с концентрированием) от 0,001 до 0,5 включ.	36	64
Никель (без концентрирования) от 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 10,0 включ.	36 17	64 31
Хром (без концентрирования) от 0,01 до 50,0 включ.	14	25
Цинк (с концентрированием) от 0,001 до 0,025 включ.	33	62
Цинк (без концентрирования) от 0,025 до 0,5 включ. св. 0,5 до 20,0 включ.	33 17	62 31

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

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

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


подпись

Степанов А.С.
расшифровка подписи