

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
РЕПУБЛИКАНСКИЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ГИГИЕНЫ

СОГЛАСОВАНО
Зам. директора БелГИИМ



УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный
санитарный врач Республики
Беларусь



В.И. Качан

12. 2009 г.

МЕТОДИКА

выполнения измерений концентраций тяжелых металлов в твердых матрицах
методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии

МВИ.МН 3280-2009

МВИ аттестована
РУП "Белорусский государственный
институт метрологии"

Свидетельство об аттестации
№ 544/2009
от "23" 12 2009 г.

Директор ГУ «РНПЦ гигиены»,
профессор



В.П. Филонов

2009 г.

Минск-2009

Учреждение-разработчик:	Государственное учреждение “Республиканский научно- практический центр гигиены”
Заведующий отделом ФХИ ГУ «РНПЦ гигиены», к.х.н.	Марусич Н.И. (017)284-13-73
Авторы:	
Зав. лабораторией аналитического и спек- трального анализа ГУ “РНПЦ гигиены”, к.х.н.	Кремко Л.М.
Младший научный сотрудник лаборатории аналитического и спектрального анализа ГУ “РНПЦ гигиены”	Будрик К.В.
Младший научный сотрудник лаборатории аналитического и спектрального анализа ГУ “РНПЦ гигиены”	Казук А.В.
Ответственный за выпуск:	Кремко Л.М.

АННОТАЦИЯ

Методика выполнения измерений концентраций тяжелых металлов в твердых матрицах (органические и неорганические удобрения, биологические материалы, промышленные и бытовые отходы, почвы) основана на анализе их методом атомно-абсорбционной спектроскопии в пламени ацетилен-воздух на приборах, оснащенных дейтериевым корректором неселективного поглощения, после соответствующей подготовки к анализу.

Настоящая методика предназначена для использования производственными лабораториями предприятий, контролирующими состояние качества и безопасности удобрений, промышленных и бытовых отходов, почв, пищевых продуктов и пищевого сырья, косметической продукции, биологических материалов; научно-исследовательскими, научно-практическими учреждениями, работающими в области гигиены и охраны окружающей среды; органами и учреждениями государственного санитарного надзора.

Методика утверждена Министерством здравоохранения Республики Беларусь в качестве официального документа.

1. Область применения

Настоящая МВИ устанавливает методику выполнения измерений концентраций тяжелых металлов в твердых матрицах (органические и неорганические удобрения, промышленные и бытовые отходы, почвы, пищевые продукты и пищевое сырье, косметическая продукция, биологические материалы) после их соответствующей подготовки к анализу методом атомно-абсорбционной спектроскопии в пламени ацетилен-воздух на приборах, оснащенных дейтериевым корректором неселективного поглощения, в диапазоне концентраций, приведенных в таблице 1.

Методика предназначена для использования производственными лабораториями предприятий, контролирующими состояние качества и безопасности удобрений, промышленных и бытовых отходов, почв, пищевых продуктов и пищевого сырья, косметической продукции, биологических материалов; научно-исследовательскими, научно-практическими учреждениями, работающими в области гигиены и охраны окружающей среды; органами и учреждениями государственного санитарного надзора.

2. Точность измерений

Диапазоны измерения и диапазоны определяемых концентраций тяжелых металлов в твердых матрицах приведены в таблице 1. Показатели точности метода определения и пределы допускаемой погрешности в заданных диапазонах измерения при различных способах подготовки проб к анализу – в таблице 2.

Таблица 1 Диапазоны измерения и диапазоны определяемых концентраций элементов в твердых матрицах

№ п/п	Определяемый элемент	Диапазон измерения, мг/дм ³	Диапазон определения при $m = 3 \text{ г}$, $V = 25 \text{ см}^3$, мг/кг
1.	Медь	от 0,5 до 5,0 вкл.	от 4,17 до 41,7 вкл.
2.	Цинк	от 0,4 до 2,0 вкл.	от 3,33 до 16,7 вкл.
3.	Свинец	от 0,4 до 2,0 вкл.	от 3,3 до 16,7 вкл.
4.	Кадмий	от 0,02 до 0,2 вкл.	от 0,17 до 1,7 вкл.
5.	Марганец	от 0,5 до 5,0 вкл.	от 4,17 до 41,7 вкл.
6.	Никель	от 0,05 до 1,0 вкл.	от 0,42 до 8,3 вкл.
7.	Железо	от 0,1 до 1,0 вкл.	от 0,83 до 8,3 вкл.
8.	Кобальт	от 1,0 до 10,0 вкл.	от 8,33 до 83,3 вкл.
9.	Хром	от 1,0 до 10,0 вкл.	от 8,3 до 83,3 вкл.
$m = 3 \text{ г}$ – навеска образца, используемая для проведения анализа; $V = 25 \text{ см}^3$ – конечный объем минерализата			

При содержании элемента в пробе, выходящем за верхнюю границу диапазона определяемых концентраций, допускается разбавление раствора минерализата. При этом используют метрологические характеристики результата определения элемента в разбавленной пробе. При содержании элемента ниже указанных границ определения увеличивают навеску образца.

Таблица 2 Точность и погрешность определения элементов в твердых матрицах

Элемент	Диапазон определения, мг/кг	Показатели точности и пределы допускаемой погрешности определения, %								
		Предел допускаемой погрешности, Δ_c	Стандартное отклонение, σ_{Tj}	Стандартное отклонение, σ_{Rj}	Предел допускаемой погрешности, Δ_c	Стандартное отклонение, σ_{Tj}	Стандартное отклонение, σ_{Rj}	Предел допускаемой погрешности, Δ_c	Стандартное отклонение, σ_{Tj}	Стандартное отклонение, σ_{Rj}
		При автоклавном разложении			При сухом озолении			При химическом разложении		
Cu	4,17 - 41,7	10,7	0,09	0,36	12,7	0,53	0,96	13,6	0,28	0,64
Zn	3,33 - 16,7	10,7	0,32	0,40	12,6	0,47	0,68	13,5	0,34	0,64
Pb	3,33 - 16,7	10,8	0,43	0,52	12,5	0,50	0,72	13,7	0,44	0,54
Cd	0,17 - 1,7	10,7	1,03	1,24	12,6	1,18	1,41	13,5	1,09	1,31
Mn	4,17 - 41,7	10,8	0,31	0,37	12,6	0,43	0,69	13,6	0,36	0,53
Ni	0,42 - 8,3	10,8	0,46	0,55	12,7	0,63	0,76	13,6	0,51	0,61
Fe	0,83 - 8,3	14,5	0,02	0,03	16,4	0,06	0,08	17,4	0,02	0,03
Co	8,33 - 83,3	10,6	0,41	0,49	12,5	0,44	0,62	13,5	0,44	0,69
Cr	8,33 - 83,3	10,6	0,33	0,40	12,5	0,38	0,46	13,5	0,37	0,44

Данные о точности были получены из эксперимента, организованного и подвергнутого анализу в соответствии с СТБ ИСО 5725-2-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений, в который было вовлечено 9 лабораторий. Выбросы не были включены в расчет стандартного отклонения повторяемости и стандартного отклонения воспроизводимости.

Таблица 3 Относительные смещения результатов, неопределенности смещений, поправочные коэффициенты на относительные смещения результатов

Элемент	При подготовке проб методом автоклавного разложения			При подготовке проб методом сухого озоления			При подготовке проб методом химического разложения		
	Смещение результата	Неопределенность смещения $u(\delta)$	Поправочный множитель V	Смещение результата	Неопределенность смещения $u(\delta)$	Поправочный множитель V	Смещение результата	Неопределенность смещения $u(\delta)$	Поправочный множитель V
Cu	0,90	0,027	1,10	0,88	0,067	1,12	0,87	0,065	1,13
Zn	0,90	0,027	1,10	0,88	0,067	1,12	0,87	0,065	1,13
Pb	0,90	0,027	1,10	0,88	0,067	1,12	0,87	0,065	1,13
Cd	0,90	0,027	1,10	0,88	0,067	1,12	0,87	0,065	1,13
Mn	0,90	0,027	1,10	0,88	0,067	1,12	0,87	0,065	1,13
Ni	0,90	0,027	1,10	0,88	0,067	1,12	0,87	0,065	1,13
Fe	0,86	0,019	1,14	0,84	0,064	1,16	0,83	0,062	1,17
Co	0,90	0,027	1,10	0,88	0,067	1,12	0,87	0,065	1,13
Cr	0,90	0,027	1,10	0,88	0,067	1,12	0,87	0,065	1,13

Смещение результата признано значимым и учитывается в качестве поправочного множителя V к результату измерений, а неопределенность смещения учитывается как составляющая в суммарной стандартной неопределенности.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Пламенный атомно-абсорбционный спектрометр AAS VARIO 6, оснащенный лампой для коррекции неселективного поглощения, распылителем и горелкой на 100 мм для пламени ацетилен - воздух, с записью результатов на компьютере в единицах концентрации (мг/дм^3)

Колбы мерные 2-25-2, 2 -50-2, 2-100-2, 2-1000-2

ГОСТ 1770-74

Пипетки 1-1-2-1, 1-1-2-2, 1-2-2-5, 1-2-2-10

ГОСТ 29227-91

Весы электронные «СКАУТ» Sc 2020 с наибольшим пределом взвешивания 200 г, ценой деления 0,01 г, стандартным отклонением 0,01 г, погрешностью измерения $\pm 0,01$ г

3.2. Вспомогательные устройства

Лампы с полым катодом для меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, железа, кобальта, хрома

Электроплитка бытовая

ГОСТ 14919-83

Электродуховка SNOL 7,2/1100 с автоматическим регулированием температуры в интервале 400-1100 $^{\circ}\text{C}$, стабильностью температуры в установившемся тепловом режиме не хуже ± 4 $^{\circ}\text{C}$, неравномерностью температуры в рабочем пространстве в установившемся тепловом режиме не хуже ± 10 $^{\circ}\text{C}$

Комплексы пробоподготовки многооперационные МКП 04

ТУ 48-0572-31-259-92

Шкаф сушильный электрический, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 до 200 $^{\circ}\text{C}$ (для сушки посуды)

ТУ 64-1.1411-76

Стаканы химические В-1-100, В-1-600

ГОСТ 25336-82

Колба КН-2-100-34 ТХС

ГОСТ 25336-82

Чашка фарфоровая (20-50 мл)

Сито почвенное с диаметром ячеек 1 мм

ОКП 96 6221
7014

3.3. Реактивы и материалы

Медь – государственный стандартный образец с массовой концентрацией ионов меди 1 мг/см^3 , относительной погрешностью аттестованного значения 1 %

СО РБ 03 0026 98

Цинк – государственный стандартный образец с массовой концентрацией ионов цинка 1 мг/см^3 , относительной погрешностью аттестованного значения 1 %

СО РБ 03 0037 98

Свинец – государственный стандартный образец с массовой концентрацией ионов свинца 1 мг/см ³ , относительной погрешностью аттестованного значения 1 %	СО РБ 03 0033 98
Кадмий – государственный стандартный образец с массовой концентрацией ионов кадмия 1 мг/см ³ , относительной погрешностью аттестованного значения 1 %	ГСО 6690 – 93
Никель – государственный стандартный образец с массовой концентрацией ионов никеля 1 мг/см ³ , относительной погрешностью аттестованного значения 1 %	СО РБ 03 0028 98
Марганец – государственный стандартный образец с массовой концентрацией ионов марганца 1 мг/см ³ , относительной погрешностью аттестованного значения 1 %	ГСО 8056 – 94
Железо – государственный стандартный образец с массовой концентрацией ионов железа 1 мг/см ³ , относительной погрешностью аттестованного значения 1 %	СО РБ 03 0023 98
Кобальт – государственный стандартный образец с массовой концентрацией ионов кобальта 1 мг/см ³ , относительной погрешностью аттестованного значения 1 %	ГСО 8089 – 94
Хром – государственный стандартный образец с массовой концентрацией ионов хрома 1 мг/см ³ , относительной погрешностью аттестованного значения 1 %	ГСО 8035 – 94
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Вода деионизованная с удельным сопротивлением не более 18,2 МОм/см, удельной проводимостью не более 0,056 мкСм/см, полученная с помощью системы для получения деионизованной воды или вода бидистиллированная, полученная путем повторной перегонки дистиллированной воды	
Кислота азотная, ос.ч., d = 1,413	ГОСТ 11125-84
Перекись водорода, 30 % ос.ч. 8-4	ТУ 6-02-570-75
Фильтры обеззоленные (бумага фильтровальная) «белая лента»	ГОСТ 12026-76
Ацетилен технический	ГОСТ 5457-75

Могут быть использованы реактивы-эквиваленты, средства измерений и вспомогательные устройства, по точности и квалификации, не уступающие указанным в методике.

4. Метод измерений

Методика выполнения измерений концентраций тяжелых металлов в твердых матрицах (органические и неорганические удобрения, промышленные и бытовые отходы, почвы, пищевые продукты и пищевое сырье, косметическая продукция, биологические материалы) основана на анализе их методом атомно-абсорбционной спектроскопии в пламени ацетилен-воздух на приборах, оснащенных дейтериевым корректором неселективного поглощения, после соответствующей подготовки к анализу.

5. Требования безопасности

5.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005 – 88.

5.2. При выполнении измерений с использованием атомно-абсорбционного спектрометра соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 – 79 и Инструкцией по эксплуатации прибора.

5.3. При работе с сосудами, работающими под давлением, соблюдают требования безопасности, установленные постановлением МЧС № 56 от 27.12.2005 г. «Об утверждении правил устройства и безопасности эксплуатации сосудов, работающих под давлением», зарегистрированного в Национальном реестре правовых актов Республики Беларусь 20.01.2006 г. № 8/13868.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих высшее образование, прошедших обучение, сдавших экзамен по обслуживанию установок и приборов, использующих сжиженные газы, изучивших работу на атомно-абсорбционном спектрометре и настоящую МВИ.

6. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

7.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу согласно ГОСТ 27025-86 (СТСЭВ 804 - 77) осуществляют в следующих условиях:

температура окружающего воздуха	20±5 °С
атмосферное давление	84 - 107 кПа
относительная влажность воздуха не более	80%

7.2. Источник питания – сеть переменного тока напряжением 230±23 В и частотой 50±0,5 Гц.

7.2. Выполнение измерений на атомно-абсорбционном спектрометре проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору и настоящей МВИ.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовку лабораторной посуды, подготовку измерительной и вспомогательной аппаратуры, приготовление растворов, отбор и подготовку проб к измерениям, градуировку прибора.

8.1. Подготовка лабораторной посуды

Новую или используемую в лаборатории посуду моют концентрированной азотной кислотой, промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой, сушат в сушильном шкафу при температуре не ниже 105 °С.

8.2. Подготовка атомно-абсорбционного спектрометра к работе

Подготовку прибора к работе, его включение и выведение на рабочий режим осуществляют в соответствии с Инструкцией по эксплуатации.

8.3. Приготовление растворов

8.3.1. Приготовление раствора азотной кислоты концентрации

1 моль/дм³ (1 н)

Для получения раствора азотной кислоты концентрации 1 моль/дм³ (1 н) 63,9 см³ концентрированной азотной кислоты ($d = 1,413 \text{ г/см}^3$), отмеренный мерным цилиндром 3-100-2 и пипеткой 1-2-2-5 переносят в мерную колбу объемом 1000 см³ с предварительно внесенной дистиллированной водой объемом 400-600 см³ и доводят объем до метки той же водой.

Раствор хранят в стеклянной посуде не более 1 года.

8.3.2. Приготовление раствора азотной кислоты концентрации

0,3 моль/дм³ (0,3 н)

Для получения раствора азотной кислоты концентрации 0,3 моль/дм³ (0,3 н) 9,6 см³ концентрированной азотной кислоты ($d = 1,413 \text{ г/см}^3$), отмеренный пипеткой 1-2-2-10, переносят в мерную колбу объемом 500 см³ с предварительно внесенной дистиллированной водой объемом 200-300 см³ и доводят объем до метки той же водой.

Раствор хранят в стеклянной посуде не более 3 месяцев.

8.3.3. Приготовление 1% раствора азотной кислоты

Для получения 1% раствора азотной кислоты 10 см³ концентрированной азотной кислоты ($d = 1,413 \text{ г/см}^3$), отмеренные пипеткой 1-2-2-10, переносят в мерную колбу объемом 1000 см³ с предварительно внесенной дистиллированной водой объемом 200-300 см³ и доводят объем до метки той же водой. Срок хранения раствора 3 месяца.

8.3.4. Приготовление основных стандартных растворов

Для приготовления основных стандартных растворов используют государственные стандартные образцы растворов металлов (ГСОРМ), содержащие 1 мг металла в 1 см³ раствора. Основные стандартные растворы готовят, разбавляя ГСОРМ азотной кислотой концентрации 0,3 моль/дм³ (0,3 н).

Условия приготовления основных стандартных растворов приведены в таблице 4.

Таблица 4 Приготовление основных стандартных растворов

Изучаемый элемент	Заданная концентрация металла в растворе, мг/дм ³	Мерная колба, см ³	Государственный стандартный образец раствора металла (ГСОРМ), используемый для разбавления		
			Концентрация вещества в растворе, мг/см ³	Объем раствора, используемый для разбавления, см ³	Объем пипетки, см ³
Медь	100,0	50,0	1,0	5,0	5
Цинк	100,0	50,0	1,0	5,0	5
Свинец	100,0	50,0	1,0	5,0	5
Кадмий	10,0	100,0	1,0	1,0	1
Марганец	100,0	50,0	1,0	5,0	5
Никель	100,0	50,0	1,0	5,0	5
Железо	100,0	50,0	1,0	5,0	5
Кобальт	100,0	50,0	1,0	5,0	5
Хром	100,0	50,0	1,0	5,0	5

Растворы концентрации 100 мг/дм³ хранят в закрытом виде не более года. Растворы кадмия концентрации 10 мг/дм³ хранят не более месяца (ГОСТ 30178-96. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов).

8.3.5. Приготовление промежуточных стандартных растворов

Для приготовления промежуточных стандартных растворов используют основные стандартные растворы металлов. Промежуточные стандартные растворы готовят, разбавляя основные стандартные растворы азотной кислотой концентрации 0,3 моль/дм³ (0,3 н).

Условия приготовления промежуточных стандартных растворов приведены в таблице 5.

Таблица 5 Приготовление промежуточных стандартных растворов

№ п /п	Изучаемый элемент	Заданная концентрация металла в растворе, мг/дм ³	Мерная колба, см ³	Основной стандартный раствор, используемый для разбавления		
				Концентрация вещества в растворе, мг/дм ³	Объем раствора, используемый для разбавления, см ³	Объем пипетки, см ³
1.	Цинк	10,0	100	100	10	10
2.	Свинец	10,0	100	100	10	10
3.	Кадмий	1,0	100	10	10	10
4.	Никель	10,0	100	100	10	10
5.	Железо	10,0	100	100	10	10
Растворы концентрации 1,0 - 10 мг/дм ³ хранят не более месяца (ГОСТ 30178 -96 Сырье и продукты пищевые. Атомно – абсорбционный метод определения токсичных элементов).						

8.3.6. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят разбавлением основных или промежуточных стандартных растворов азотной кислотой концентрации 0,3 моль/дм³. Серия градуировочных растворов состоит из пяти градуировочных растворов, содержащих все изучаемые элементы в концентрациях, приведенных в таблице 6.

Таблица 6 Приготовление серии градуировочных растворов

Элемент	Концентрация элемента в градуировочном растворе, мг/дм ³ (мкг/см ³)	Мерная колба, см ³	Концентрация элемента в стандартном растворе, мг/дм ³		Объем основного (промежуточного) стандартного раствора, используемый для разбавления, см ³	Пипетка, см ³
			основном	промежуточном		
Градуировочный раствор №1						
Медь	0,5	100	100	-	0,5	1
Цинк	0,4		-	10	4,0	5
Свинец	0,4		-	10	4,0	5
Кадмий	0,02		-	1	2,0	2
Марганец	0,5		100	-	0,5	1
Никель	0,05		-	10	0,5	1
Железо	0,1		-	10	1,0	1
Кобальт	1,0		100	-	1,0	1

Хром	1,0		100	-	1,0	1
------	-----	--	-----	---	-----	---

Продолжение таблицы 6

Градуировочный раствор № 2						
Медь	1,0	100	100	-	1,0	1
Цинк	0,5		-	10	5,0	5
Свинец	0,5		-	10	5,0	5
Кадмий	0,05		-	1	5,0	5
Марганец	1,0		100	-	1,0	1
Никель	0,2		-	10	2,0	2
Железо	0,2		-	10	2,0	2
Кобальт	2,0		100	-	2,0	2
Хром	2,0		100	-	2,0	2
Градуировочный раствор № 3						
Медь	2,0	100	100	-	2,0	2
Цинк	1,0		100	-	1,0	1
Свинец	1,0		100	-	1,0	1
Кадмий	0,1		10	-	1,0	1
Марганец	2,0		100	-	2,0	2
Никель	0,5		-	10	5,0	5
Железо	0,5		-	10	5,0	5
Кобальт	5,0		100	-	5,0	5
Хром	5,0		100	-	5,0	5
Градуировочный раствор № 4						
Медь	4,0	100	100	-	4,0	5
Цинк	1,5		100	-	1,5	2
Свинец	1,5		100	-	1,5	2
Кадмий	0,15		10	-	1,5	2
Марганец	4,0		100	-	4,0	5
Никель	0,75		100	-	0,75	1
Железо	0,75		100	-	0,75	1
Кобальт	7,5		100	-	7,5	10
Хром	7,5		100	-	7,5	10
Градуировочный раствор № 5						
Медь	5,0	100	100	-	5,0	5
Цинк	2,0		100	-	2,0	2
Свинец	2,0		100	-	2,0	2
Кадмий	0,2		10	-	2,0	2
Марганец	5,0		100	-	5,0	5
Никель	1,0		100	-	1,0	1
Железо	1,0		100	-	1,0	1
Кобальт	10,0		100	-	10,0	10
Хром	10,0		100	-	10,0	10
Градуировочные растворы используют свежеприготовленными						

8.4. Градуировка прибора

Градуировку прибора по каждому элементу проводят с использованием компьютерной программы Win AAS в автоматическом режиме в соответствии с разделом «Калибровка» Руководства по программному обеспечению Win AAS. При этом количество измерений абсорбции для каждого элемента задают равным 5. Измерения проводят в порядке возрастания концентраций элементов в растворах в заданных диапазонах.

По результатам измерений в автоматическом режиме строят градуировочные графики зависимости средних значений абсорбции каждого элемента от их массовых концентраций в градуировочных растворах. Графики описываются уравнениями $Y = a + bX$. Проверку значимости коэффициента «а» проводят по критерию Стьюдента:

$$t_a = \frac{|a|}{S_a} \quad (1)$$

Расчет стандартного отклонения «а» проводят по формуле:

$$S_a = S_y \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m C_i^2}{m \sum_{i=1}^m C_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m C_i\right)^2}}, \quad (2)$$

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (y_i - Y_i)^2}{m - 2}}, \text{ где} \quad (3)$$

где: C_i – концентрация элемента в i -том растворе;

m – количество пар точек, используемых для построения градуировочной характеристики - количество градуировочных растворов, умноженное на число повторных измерений, выполненного для каждого из них ($m = n \times k = 5 \times 5 = 25$);

S_y - стандартное отклонение Y_i , характеризующее рассеяние результатов экспериментальных данных относительно построенной прямой;

y_i – опытное значение для i -той точки графика;

Y_i – расчетное (по уравнению $Y = a + bX$) значение для i -той точки графика.

Если «а» статистически незначим, $S_a = 0$, уравнение регрессии приобретает вид $Y = bX$, а коэффициент «b» рассчитывают как

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n C_i A_i}{\sum_{i=1}^n C_i^2} \quad (4)$$

Контроль стабильности градуировочных графиков проводят перед началом измерений согласно п. 11.1 настоящей Методики.

8.5. Отбор проб

Для анализа отбирают не менее 200 г минерального или органического удобрения, промышленного или бытового отхода, почвы; не менее 5 г биологического материала или косметического средства; не менее 50 г сырья и продуктов пищевых согласно следующим документам:

- ГОСТ 26712-94. Удобрения органические. Общие требования к методам анализа.
- ГОСТ 21560.0-82. Удобрения минеральные. Методы отбора и подготовки проб.
- ГОСТ 30182-94. Удобрения минеральные. Общие требования. Отбор проб.
- Отбор проб промышленных отходов - Методика определения токсичности промышленных отходов (инструкция по применению), утв. Гл. гос. сан. врачом РБ 31.12.2002 г., № 140-1102.
- ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа
- ГОСТ 28168-89. Почвы. Отбор проб.
- Отбор проб парфюмерно-косметической продукции - ТКП 019-2005 (04100). Производство парфюмерно-косметической продукции. Надлежащая производственная практика (GMP), п. 10.3.
- Инструкция. Порядок проведения отбора образцов парфюмерно-косметической продукции для испытаний в целях государственной гигиенической регистрации и сертификации. Утв. Председателем гос. комитета по стандартизации, метрологии и сертификации РБ В.Н. Корешковым 20.09.2002 г., Гл. гос. сан. врачом РБ 20.09.2002 г.
- Отбор проб пищевых продуктов и продовольственного сырья проводят в соответствии с нормативной документацией на испытуемый вид продукции.

8.6. Подготовка проб к анализу

8.6.1. Сухое озоление (твердые органические и неорганические удобрения, промышленные и бытовые отходы, почвы)

Навеску образца массой 1-3 г в зависимости от предполагаемого содержания изучаемых элементов органического или неорганического удобрения, промышленного или бытового отхода, предварительно высушенной до воздушно-сухого состояния и просеянной через сито с диаметром ячеек 1 мм почвы, помещают в фарфоровую чашку, смачивают концентрированной азотной кислотой и оставляют на 1-3 часа при комнатной температуре. После экспозиции в чашку прибавляют 5 см³ 0,3 н раствора азотной кислоты. Чашку помещают на электроплитку, содержимое упаривают досуха, а затем обугливают до прекращения

выделения дыма, не допуская воспламенения и выбросов. Затем чашку помещают в муфельную печь, постепенно повышая температуру до 420°C со скоростью $2^{\circ}\text{C}/\text{минуту}$, и ведут прокаливание при 420°C в течение 15-16 часов. По окончании минерализации чашку охлаждают до комнатной температуры, к содержимому прибавляют $0,5-1\text{ см}^3$ концентрированной азотной кислоты, $5-7\text{ см}^3$ 1% раствора азотной кислоты и нагревают на электроплитке до растворения всех солей. Полученный раствор отфильтровывают через беззольный фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 25 см^3 . Чашку смывают несколькими порциями 1% раствора азотной кислоты, перенося смывы на фильтр. Фильтр дополнительно промывают 0,3 н раствором азотной кислоты. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор подвергают анализу.

8.6.2. Метод автоклавного разложения (твердые органические и неорганические удобрения, промышленные и бытовые отходы, почвы, пищевые продукты и пищевое сырье, косметическая продукция, биологические материалы)

Минерализацию проб методом автоклавного разложения ведут согласно /1/.

Полученный минерализат отфильтровывают через беззольный фильтр «белая лента» и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3 . Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. В полученном растворе ведут определение изучаемых элементов.

8.6.3. Метод химического разложения (твердые неорганические удобрения, твердые промышленные отходы, песчаные и супесчаные почвы)

Навеску удобрения или предварительно высушенной до воздушно-сухого состояния и просеянной через сито с диаметром ячеек 1 мм почвы, или твердого промышленного отхода массой 1-3 г помещают в стеклянную коническую колбу вместимостью $75-100\text{ см}^3$ и заливают 30 см^3 1 н раствора азотной кислоты. Колбу помещают на электроплитку и кипятят содержимое с выпариванием раствора почти досуха. К остатку повторно прибавляют 20 см^3 1 н раствора азотной кислоты и кипятят в течение 5-10 минут. По окончании разложения колбу охлаждают до комнатной температуры, содержимое отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 25 см^3 через предварительно промытый 1 н раствором азотной кислоты беззольный фильтр «белая лента». Колбу дважды ополаскивают 1 н раствором азотной кислоты, перенося смывы на фильтр. Осадок на фильтре дополнительно промывают 1 н раствором азотной кислоты. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой. В полученном растворе ведут определение изучаемых элементов.

9. Выполнение измерений

Измерение концентраций ионов тяжёлых металлов в полученных растворах проводят атомно-абсорбционным методом последовательно для каждого элемента.

Перед проведением измерений параметры работы спектрометра настраивают в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Для измерения концентраций определяемых элементов полученные согласно п.п. 8.6.1-8.6.3 растворы распыляют в пламя горелки. Количество измерений атомного поглощения элемента в растворе задают не менее двух. Аналитический сигнал регистрируется компьютером и обрабатывается с помощью программного обеспечения спектрометра. Компенсацию неселективного поглощения осуществляют с использованием непрерывного спектра дейтериевой лампы.

Если концентрация элемента в растворе при измерениях оказывается выше верхнего предела измеряемых концентраций (таблица 1), его разбавляют раствором азотной кислоты концентрации 0,3 моль/дм³ (0,3 н).

После каждого измерения распыляют раствор азотной кислоты концентрации 0,3 н для промывания горелки.

10. Обработка результатов измерений и оценивание неопределенности

За окончательный результат определения принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений (X_{cp}) в мг/кг, полученных в условиях повторяемости. При этом расхождение между двумя результатами не должно превышать предела повторяемости r_n (Таблица 7).

$$C_{cp} = \frac{(C_1 + C_2) \times K}{2} \quad (5) \quad X_{1,2} = \frac{C_{cp} \times V}{m} \quad (6) \quad X_{cp} = \frac{(X_1 + X_2) \times B}{2} \quad (7)$$

где C_1 и C_2 – измеренная концентрация элемента в растворе минерализата, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;

C_{cp} – среднее значение измеренной концентрации элемента в растворе минерализата, мг/дм³;

K – степень разбавления раствора минерализата.

V – объем раствора минерализата, см³;

m – масса навески образца, г.

X_1 и X_2 – первый и второй результаты определения элемента в образце, мг/кг;

B – поправочный множитель, учитывающий полноту определения металла (таблица 3).

Полный результат измерения представляют в виде:

$$(X \pm U) \text{ мг/кг, } k=2, P=0,95$$

Неопределенность измерений рассчитывают согласно Приложению А.

Таблица 7 Нормативы контроля градуировочных графиков, пределы повторяемости и воспроизводимости

Элемент	Диапазон измерения, мг/л	Норматив контроля градуировочного графика, $K_{гр}$, %	Диапазон определения, мг/кг	Пределы повторяемости и воспроизводимости, %					
				При подготовке проб методом автоклавного разложения		При подготовке проб методом сухого озоления		При подготовке проб методом химического разложения	
				r_j	R_j	r_j	R_j	r_j	R_j
Cu	0,5-5,0	5	4,17 - 41,7	0,25	1,00	1,47	2,66	0,78	1,77
Zn	0,4-2,0	1	3,33 - 16,7	0,89	1,11	1,30	1,88	0,94	1,77
Pb	0,4-2,0	4	3,33 - 16,7	1,19	1,44	1,39	1,99	1,22	1,50
Cd	0,02-0,2	4	0,17 - 1,7	2,85	3,44	3,27	3,91	3,02	3,63
Mn	0,5-5,0	3	4,17 - 41,7	0,86	1,03	1,19	1,91	1,00	1,47
Ni	0,05-1,0	4	0,42 - 8,3	1,29	1,52	1,75	2,11	1,41	1,69
Fe	0,1-1,0	3	0,83 - 8,3	0,06	0,08	0,17	0,22	0,06	0,08
Co	1,0-10,0	4	8,33 - 83,3	1,14	1,36	1,22	1,72	1,22	1,91
Cr	1,0-10,0	3	8,33 - 83,3	0,91	1,11	1,05	1,27	1,03	1,22

11. Проверка приемлемости результатов измерений и определение конечного заявляемого результата

Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, проводят в соответствии с требованиями СТБ ИСО 5725-6-2002. В процессе внутреннего оперативного контроля проводят контроль стабильности градуировочного графика, определяют соответствие полученных результатов пределам повторяемости и воспроизводимости.

11.1. Контроль стабильности градуировочного графика

Стабильность градуировочного графика для определяемого элемента контролируют ежедневно перед проведением измерений и в процессе проведения измерений не более чем через каждые 15 анализируемых проб. Для контроля стабильности градуировочного графика измеряют концентрацию элемента в градуировочном растворе, лежащем в середине рабочего диапазона измерений этого элемента.

Градуировочный график считают стабильным, если выполняется условие

$$\frac{|C_{\text{изм.}} - C_{\text{зад.}}| \times 100}{C_{\text{зад.}}} \leq K_{гр}, \quad (8)$$

где: $C_{\text{зад.}}$ – заданное значение концентрации элемента в градуировочном растворе, мг/дм³;

$C_{\text{изм.}}$ – измеренное значение концентрации элемента в градуировочном растворе, мг/дм³;

$K_{\text{гр}}$ – норматив контроля градуировочного графика, % (табл. 7).

В случае невыполнения данного условия проводят повторную градуировку прибора.

11.2. Контроль повторяемости результатов (СТБ ИСО 5725-6-2002, п. 5.2.2.)

Контроль повторяемости результатов проводят на рабочих пробах при получении каждого результата определения элемента путем сравнения расхождения между двумя полученными результатами, выраженного в процентах по отношению к среднему значению, с пределом повторяемости – r_n .

$$r_k = \frac{(X_1 - X_2) \times 100}{X_{\text{ср.}}} \leq r_{n=2}, \quad (9)$$

где: r_k – найденный предел повторяемости выполненного определения, %

r_n – предел повторяемости, установленный методикой, % (таблица 7);

X_1 – максимальный результат определения, мг/кг;

X_2 – минимальный результат определения, мг/кг;

$X_{\text{ср}}$ – среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, мг/кг.

Если значение $r_k \leq r_n$, то повторяемость параллельных определений признают удовлетворительной, и конечный заявляемый результат является их средним арифметическим.

При $r_k > r_n$ в лаборатории следует получить еще два результата.

При этом

$$r_k = \frac{(X_{\text{max}} - X_{\text{min}}) \times 100}{X_{\text{ср}}} \leq r_{n=4}, \quad (10)$$

$$r_{n=4} = \sigma_r \times 3,6 = A, \% , \quad (11)$$

где: σ_r – значения показателя повторяемости для изучаемых элементов из таблицы 2 настоящей Методики, %;

3,6 – коэффициент критического размаха для $n = 4$ (СТБ ИСО 5725-6-2002, таблица 1).

Если значение $r_k \leq r_{n=4}$, то среднее арифметическое четырех результатов представляют как конечный заявляемый результат.

При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

11.3. Контроль воспроизводимости результатов

Контроль воспроизводимости результатов измерений проводят с использованием рабочих проб путем сравнения результата контрольной процедуры R_k , равного расхождению двух результатов определения элемента в одной и той же пробе, полученных в различных лабораториях разными операторами с использованием различного оборудования, с пределом воспроизводимости R_j (таблица 7).

$$R_k = \frac{(X_1 - X_2) \times 100}{X_{cp}} \leq R_{j=2}, \quad (12)$$

где: $R_{j=2}$ - предел воспроизводимости результатов определения, % (таблица 7);

R_k – найденное расхождение между двумя результатами определения концентрации элемента в 2-х лабораториях, %;

X_1 – результат определения концентрации элемента в 1-ой лаборатории, мг/кг;

X_2 – результат определения концентрации элемента во 2-ой лаборатории, мг/кг;

X_{cp} – среднее значение результатов определения концентрации элемента в 2-х лабораториях, мг/кг.

Величины X_1 и X_2 получают с соблюдением условий повторяемости.

Если $R_k \leq R_{j=2}$, то считается, что эти два результата согласуются, и каждый из них может использоваться в качестве конечного заявляемого результата.

Если значение разности двух результатов превысило значение $R_{j=2}$, то это может быть связано с неправильной реализацией МВИ в одной или обеих лабораториях. При $R_k > R_{j=2}$ каждой лаборатории следует получить еще по два результата. При этом:

$$R_k = \frac{(X_{max} - X_{min}) \times 100}{X_{cp}} \leq R_{j=4}, \quad (13)$$

$$R_{j=4} = \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}, \quad (14)$$

где: R – норматив воспроизводимости для изучаемого элемента (таблица 7);

r – норматив повторяемости для изучаемого элемента (таблица 7).

Если значение $R_k \leq R_{j=4}$, то каждый из результатов может быть представлен как конечный заявляемый результат.

При повторном превышении указанного предела выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля воспроизводимости.

Литература

1 Инструкция 4.1.10-14-5 Методика автоклавной пробоподготовки продовольственного сырья, пищевых продуктов, биологических материалов, косметической продукции, почвы, отходов производства и потребления для определения содержания в них токсичных и минеральных элементов: утв. Постановлением № 18 Гл. гос. сан. врача Республики Беларусь от 17.02.2006 г.

Методика расчета неопределенности измерений при определении концентраций ионов тяжелых металлов в твердых матрицах

А.1 Назначение

Настоящее приложение устанавливает методику оценки неопределенности измерения концентраций ионов тяжелых металлов в твердых матрицах согласно настоящей Методики.

А.2 Измерительная задача

Метод измерения: атомно-абсорбционная пламенная спектрометрия.

Методы подготовки проб: сухое озоление, автоклавное разложение, химическое разложение.

Используемое оборудование и реактивы: согласно п. 3.1-3.3 настоящей Методики.

А.3 Модель измерения:

Концентрация элемента в образце при единичном определении рассчитывается как:

$$X_{1,2} = \frac{C_{cp} \times V}{m} \cdot F \cdot B$$

где $X_{1,2}$ – концентрация иона металла в пробе, мг/кг,

C_{cp} – среднее значение концентрации иона металла в растворе минерализата, найденное по градуировочной зависимости, мг/дм³;

V – объем минерализата, см³;

m – масса навески, г;

F – поправка на сходимость параллельных определений;

B – поправочный множитель на смещение метода измерений.

А.4 Результат измерения:

Результат измерения (концентрация ионов тяжелых металлов в анализируемой пробе) рассчитывают как среднее двух параллельных определений:

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2} \text{ мг/кг}$$

А.5 Анализ входных величин

Входная величина V	<p>1) Объем мерной колбы</p> <p>Тип неопределенности: В</p> <p>Вид распределения: треугольное</p> <p>Оцененное значение: 25 см³</p> <p>Интервал, в котором находится значение входной величины:</p> <p>Предел допускаемой погрешности номинального объема мерной колбы 2-25-2 по ГОСТ 1770-74 составляет 0,06 см³.</p> <p>Стандартная неопределенность:</p> $u(V_k) = \frac{0,06}{\sqrt{6}} = 0,024 \text{ (см}^3\text{)}$
--------------------	---

	<p>2) <i>Поправка по объему на температуру</i> Тип неопределенности: В Вид распределения: прямоугольное Оцененное значение: 0 см³</p> <p>Интервал, в котором находится значение входной величины: Посуда калибрована при температуре 20 °С. Если в лаборатории температура колеблется в пределах 20±5 °С, то неопределенность, вызванную этим эффектом, можно вычислить, исходя из указанного диапазона температур и коэффициента объемного расширения воды, равного 2,1·10⁻⁴ °С⁻¹.</p> <p>Стандартная неопределенность: $u(V_t) = \frac{V \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \cdot \Delta t}{\sqrt{3}} \text{ см}^3 = \frac{25 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 5}{\sqrt{3}} = 0,015 \text{ см}^3$</p> <p>Суммарная стандартная неопределенность: $u(V) = \sqrt{u(V_k)^2 + u(V_t)^2}$</p> <p>Для объема минерализата $V = 25 \text{ см}^3$:</p> $u(V) = \sqrt{u(V_k)^2 + u(V_t)^2} = \sqrt{0,024^2 + 0,015^2} = 0,028 \text{ см}^3$
<p>Входная величина: $C_{\text{ср}}$.</p>	<p>Тип неопределенности: А. Вид распределения: нормальное Оцененное значение: 1) В случае использования градуировочной характеристики вида $Y = bX$ концентрацию металла в растворе определяют по формуле: $C_{\text{ср.}} = \frac{Y}{b} \text{ мг/дм}^3$ где Y – измеренная абсорбция анализируемого раствора; b – угловой коэффициент линейной теоретической зависимости.</p> <p>Коэффициент b рассчитывают на основании результатов измерения абсорбции градуировочных растворов с известной концентрацией по формуле:</p> $b_{\text{исп.}} = \frac{\sum_{i=1}^m X_i Y_i}{\sum_{i=1}^m X_i^2};$ <p>где X_i – приписанная концентрация иона металла в i-том градуировочном растворе; Y_i – наблюдаемая абсорбция для i-того градуировочного раствора; m – количество пар точек, используемых для построения градуировочной характеристики (количество градуировочных растворов, умноженное на число повторных измерений, выполненных для каждого из них).</p>

2) В случае использования градуировочной характеристики вида $Y = bX + a$ концентрацию иона металла в растворе определяют по формуле:

$$C_{cp.} = \frac{Y - a}{b} \text{ мг/дм}^3$$

где Y – измеренная величина абсорбции раствора;

b – угловой коэффициент линейной теоретической зависимости;

a – точка пересечения градуировочного графика с осью ординат.

Коэффициенты b и a рассчитывают на основании результатов измерения абсорбции градуировочных растворов с известной концентрацией по формулам:

$$b = \frac{m \sum_{i=1}^m X_i Y_i - \sum_{i=1}^m X_i \sum_{i=1}^m Y_i}{m \sum_{i=1}^m X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m X_i \right)^2};$$

$$a = \frac{\left(\sum_{i=1}^m y_i - b \sum_{i=1}^m X_i \right)}{m};$$

$$a = \frac{\left(\sum_{i=1}^m y_i - b \sum_{i=1}^m X_i \right)}{m};$$

Неопределенность измерения, обусловленная случайными колебаниями абсорбции, $u(C_{cp}, Y)$:

1) В случае градуировочной характеристики вида $Y = bX$ составляющая неопределенности рассчитывается по формуле:

$$u(C_{cp}, Y) = \sqrt{\frac{\frac{S_0^2}{k} + C_{cp.}^2 S^2(b)}{b^2}} \text{ мг/дм}^3$$

$$S_b = \sqrt{\frac{S_0^2}{\sum_{i=1}^N X_i^2}};$$

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (y_i - y_{теор})^2}{m - 1}};$$

где: S_0 – стандартное отклонение разностей между экспериментальными величинами и найденной теоретической зависимостью;

S_b – стандартная неопределенность углового коэффициента b ;

N – количество градуировочных растворов, используемых для построения градуировочной характеристики;

k – количество измерений при определении концентрации элемента в анализируемой пробе, $k = 2$;

$y_{теор.}$ рассчитывается по уравнению $Y = bX$ для каждого X_i .

2) В случае градуировочной характеристики вида $Y = bX + a$ составляющая неопределенности рассчитывается по формуле:

$$u(C_{cp}; Y) = \sqrt{\frac{\frac{S_0^2}{k} + C_{cp}^2 S^2(b) + 2 C_{cp} S(a) S(b) r(a, b) + S^2(a)}{b^2}} \text{ мг/дм}^3$$

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (y_i - y_{теор})^2}{m - 2}};$$

$$S(b) = \sqrt{\frac{m S_0^2}{m \sum_{i=1}^m X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m X_i\right)^2}};$$

$$S(a) = S(b) \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m X_i^2}{m}};$$

$$r(a, b) = \frac{-\sum_{i=1}^m X_i}{\sqrt{m \sum_{i=1}^m X_i^2}},$$

где: S_a – стандартная неопределенность углового коэффициента a ;
 $r(a, b)$ – коэффициент корреляции коэффициентов a и b .

Неопределенность измерения, обусловленная отклонениями приписанных исходных значений концентраций градуировочных растворов, $u(C_{cp}; X)$.

Серию градуировочных растворов каждого из изучаемых элементов, состоящую из 5 растворов, готовят путем последовательного разведения азотной кислотой концентрации 0,3 моль/дм³ (0,3 н) государственных стандартных образцов растворов металлов (ГСО) в мерных колбах вместимостью 50 см³ и 100 см³, используя для отбора растворов пипетки вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³.

Стандартная неопределенность $u(C_{cp}; X)$ определяемой концентрации элемента в анализируемом растворе, обусловленная отклонениями от приписанных исходных значений концентраций X_i в градуировочных растворах, будет равна:

$$u(C_{cp}, X) = \sqrt{\sum_{i=1}^N u^2(C_{cp}, X_i)} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{u(X_i)}{N}\right)^2}, \text{ мг/дм}^3; \quad u(C_{cp}, X_i) \approx \frac{u(X_i)}{N}$$

где N – количество градуировочных растворов.

Стандартную неопределенность концентрации i -того градуировочного раствора $u(X_i)$ получают, используя относительные стандартные неопределенности входных величин по формуле:

$u(X_i) =$

$$X_i \sqrt{\left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{u(V_3)}{V_3}\right)^{2*} + \left(\frac{u(V_4)}{V_4}\right)^{2*} + \left(\frac{u(V_5)}{V_5}\right)^2 + \left(\frac{u(V_6)}{V_6}\right)^2 + \left(\frac{u(GCO)}{V_{GCO}}\right)^2}$$

где X_i – концентрация вещества в i -ом градуировочном растворе, мг/дм³;

$u(V_1)$ – стандартная неопределенность объема аликвоты ГСО, взятого для приготовления основного стандартного раствора;

V_1 – объем аликвоты ГСО, взятый для приготовления основного стандартного раствора (табл. 4 МВИ);

$u(V_2)$ – стандартная неопределенность объема основного стандартного раствора;

V_2 – объем основного стандартного раствора (табл. 4 МВИ);

$u(V_3)$ – стандартная неопределенность объема аликвоты ГСО, взятого для приготовления промежуточных стандартных растворов;

V_3 – объем основного стандартного раствора, взятый для приготовления промежуточных стандартных растворов (табл. 5 МВИ);

$u(V_4)$ – стандартная неопределенность объема промежуточного стандартного раствора;

V_4 – объем промежуточного стандартного раствора (табл. 5 МВИ);

$u(V_5)$ – стандартная неопределенность объема основного или промежуточного стандартного раствора, взятого для приготовления градуировочного раствора концентрации x_i ;

V_5 – объем основного или промежуточного стандартного раствора, взятый для приготовления градуировочного раствора концентрации x_i ; (табл. 6 МВИ);

$u(V_6)$ – стандартная неопределенность объема градуировочного раствора концентрации x_i ;

V_6 – объем градуировочного раствора концентрации x_i ; ($V_6 = 100 \text{ см}^3$);

Составляющие, помеченные звездочкой (*), учитываются только в случае приготовления градуировочных растворов из промежуточных стандартных растворов.

Стандартные неопределенности объемов рассчитывают аналогично строке 1 таблицы путем суммирования составляющей, связанной с погрешностью номинального объема используемой мерной посуды, V_k , и составляющей, связанной с изменением объемов растворов из-за колебаний температуры при проведении измерений V_t .

$$u(V_k) = \frac{\Delta}{\sqrt{6}} \text{ (см}^3\text{)};$$

где Δ , см³ – предел погрешности номинального объема мерной посуды (берется из ГОСТ 29227 и ГОСТ 1770);

$$u(V_t) = \frac{V \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ C}^{-1} \cdot 5}{\sqrt{3}} \text{ см}^3$$

Суммарная стандартная неопределенность:

$$u(V) = \sqrt{u(V_k)^2 + u(V_t)^2}$$

V – объем раствора в мерной посуде, см³.

Наименование мерной посуды	Номинальная вместимость, см ³	Предел допускаемой погрешности, см ³	Стандартная неопределенность $u(V_k)$, см ³	Объем отобранной аликвоты, см ³	Стандартная неопределенность $u(V_t)$, см ³	Суммарная стандартная неопределенность $u(V)$, см ³
Пипетка класса 2 по ГОСТ 29277	1	0,01	0,004	0,5	0,0003	0,004
				0,75	0,0005	0,004
				1,0	0,0006	0,004
	2	0,02	0,008	1,5	0,0009	0,008
				2,0	0,0012	0,008
				5	0,0024	0,02
	10	0,1	0,04	5,0	0,0030	0,02
				7,5	0,0046	0,04
10,0				0,0060	0,04	
Колба мерная класса 2 по ГОСТ 1770	50	0,12	0,05	50	0,030	0,06
	100	0,2	0,08	100	0,061	0,10

Стандартная неопределенность ГСО:

Тип неопределенности: В.

Вид распределения: нормальное

Оцененное значение: 1 мг/см³.

Интервал, в котором находится значение входной величины:

Пределы относительных погрешностей ГСО при доверительной вероятности 0,95 определены свидетельствами и составляют 1%, т.е. 0,01 мг/см³.

Стандартная неопределенность:

$$u(C_{\text{ГСО}}) = \frac{0,01}{2} = 0,005 \text{ мг/см}^3$$

Суммарная стандартная неопределенность концентрации элемента в минерализате C_{cp} будет равна

$$u(C_{\text{cp}}) = \sqrt{u^2(C_{\text{cp}}, X) + u^2(C_{\text{cp}}, Y)} \text{ мг/дм}^3$$

Входная величина m	<p>Тип неопределенности: В.</p> <p>Вид распределения: прямоугольное</p> <p>Оцененное значение: показания весов, г</p> <p>Стандартная неопределенность: масса образца определяется путем взвешивания, непосредственно снятием показания со шкалы средства измерения (весы «СКАУТ Sc 2020»). Масса тары при взвешивании сбрасывается на нуль. Следовательно, в стандартной неопределенности, связанной с массой навески, учитываются две составляющие: точность установки на нуль (дискретность весов $d=0,01$ г) и погрешность показаний весов ($\Delta_v=0,01$ г).</p> $u(m) = \sqrt{\frac{\Delta_v^2}{3} + \frac{d^2}{12}} = \sqrt{\frac{(0,01)^2}{3} + \frac{(0,01)^2}{12}} = 0,0064 \text{ г}$
Входная величина F	<p>Тип неопределенности: В</p> <p>Вид распределения: нормальное</p> <p>Оцененное значение: 1</p> <p>Интервал, в котором находится значение входной величины: Оценка источников неопределенности, обусловленных действиями оператора и другими неизвестными факторами, проводится на основании предела повторяемости r_n для двух параллельных определений согласно разработанной Методике.</p> <p>Стандартная неопределенность:</p> $u(F) = \frac{r_{n \text{ отн.}}}{2,8\sqrt{n}} = \frac{S_{r \text{ отн.}}}{\sqrt{n}} = \frac{S_{r \text{ отн.}}}{\sqrt{2}}$
Входная величина B	<p>Тип неопределенности: В</p> <p>Вид распределения: нормальное</p> <p>Оцененное значение: берется из таблицы 3 Методики в зависимости от метода определения концентрации и определяемого элемента</p> <p>Стандартная неопределенность: оценена при исследовании показателя правильности настоящей Методики.</p> <p>$u(B)$ берется из таблицы 3 Методики в зависимости от метода определения концентрации и определяемого элемента</p>

А.6 Корреляции

Входные величины рассматриваются как некоррелированные.

А.7 Суммарная стандартная неопределенность

Так как модель измерения представляет собой произведения и частные некоррелированных величин, суммарная стандартная неопределенность находится в соответствии с выражением:

$$u(X_{cp}) = X_{cp} \cdot \sqrt{\left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(C_{cp.})}{C_{cp.}}\right)^2 + \left(\frac{u(F)}{F}\right)^2 + \left(\frac{u(B)}{B}\right)^2}$$

А.8 Расширенная неопределенность

Коэффициент охвата в предположении нормального распределения измеряемой величины для выбранного уровня доверия 0,95 $k=2$. Таким образом, расширенная неопределенность определения концентрации иона металла в твердой матрице, равна:

$$U = k \cdot u(X_{cp.}) = 2 u(X_{cp.}), \text{ мг/кг}$$

А.9 Полный результат измерения

Полный результат измерения представляют в виде:

Концентрация иона металла _____ в пробе _____ составила $(X \pm U)$ мг/кг, $k=2$, $P=0,95$

Бюджет неопределенности

Входная величина	Единица измерения	Оцененное значение	Стандартная неопределенность $u(x_i)$	Относительная стандартная неопределенность $\frac{u(X_i)}{X_i}$
Объем мерной колбы для измерения объема минерализата, V	см ³	25	0,028	0,001
Измеренная концентрация иона металла в растворе минерализата, $C_{\text{изм}}$	мг/дм ³ (мкг/см ³)			
m	г	3	0,0064	0,002
Поправка на сходимость	-	1		
Поправочный множитель на смещение метода, B	-	Из таблицы 3 Методики	Из таблицы 3 Методики	
Концентрация иона металла в пробе, X	мг/кг	По формуле (7) МВИ	По разделу 7 Методики расчета неопределенности	