

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ГУ НПО «Тайфун»



Дата введения 2006 - 03 - 01

Лист утверждения

Изменение № 1 ПНД Ф 16.1.1-96 МВИ массовой концентрации ртути в пробах
почвы методом беспламенной атомной абсорбции
с термическим разложением проб

Свидетельство о метрологической аттестации № 6.18 - 2005

Начальник ЦММ ГУ НПО «Тайфун»

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'А. Ф. Ковалёв'.

А. Ф. Ковалёв

Зав лаб отд. №1

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'М. В. Запавалов'.

М. В. Запавалов

ИЗМЕНЕНИЕ №1

ПНДФ 16.1.1-96 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути в пробах почвы методом беспламенной атомной абсорбции с термическим разложением проб

Утверждено и введено в действие Генеральным директором Государственного учреждения «Научно-производственное объединение «Тайфун».....

Дата введения – 2006 – 01 – 01

Раздел 2 изложить в новой редакции:

« 2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ»

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблица 1.

Таблица 1

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений массовой концентрации ртути, мг/кг	Масса навески пробы, мг	Показатель точности (границы относительной погрешности) при вероятности $P=0,95$ $\pm\delta, \%$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R, \%$
0,02-20	10-50	46	11	23

ПДК ртути в почве составляет 2,1 мг/кг.»

Пункт 3.1.2 изложить в новой редакции:

«3.1.2. Атомно-абсорбционные анализаторы УКР-1МЦ, АГП-01, Юлия-2 или аналогичные.»

Пункт 3.2.7 изложить в новой редакции:

«3.2.7 Устройство возгонки и накопления ртути УВН-1А - по паспорту ЭРАН 1.0000-ПС.»

Раздел 6 изложить в новой редакции:

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

При определении содержания ртути в пробах почв атомно-абсорбционным методом работы по настройке и обслуживанию спектрофотометра, сборке измерительной системы, проведению градуировки и обработке результатов анализа необходимо проводить лицам, имеющим высшее или среднее специальное образование после прохождения стажировки и сдачи квалификационного экзамена.»

Раздел 7 изложить в новой редакции:
«7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений должны соблюдаться условия в соответствии с ГОСТ 22261-82:

- температура окружающего воздуха, °С.....20 ± 10;
- относительная влажность окружающего воздуха, %.....30-80;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)..... 84-106;(630-795);
- напряжение питающей сети переменного (50 Гц) тока, В.....220 (+10%- 15%);
- воздух в помещении не должен содержать паров вредных веществ;
- содержание ртути в воздухе, нг/ м³, не более.....100»

Раздел 8 изложить в новой редакции:
«8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Отбор и подготовка проб почв

Отбор и подготовку проб почв при определении в них содержания ртути следует производить в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 и «Временными методическими рекомендациями по контролю загрязнения почв» -М.: Гидрометеониздат, 1983.

8.2. Определение гигроскопической воды в пробах почвы

При необходимости пересчета воздушно-сухой пробы почв на абсолютно-сухую следует провести определение в ней гигроскопической воды. Процедура определения гигроскопической воды в пробах почв приведена в приложении Б.

8.3. Градуировка ртутеметрического комплекса

8.3.1. Градуировку комплекса выполняют в соответствии с Руководством по эксплуатации анализатора и Паспортом Устройства возгонки и накопления ртути перед введением комплекса в эксплуатацию или после длительного перерыва в работе.

8.3.2. Согласно процедуре, описанной в Паспорте на УВН-1А, определяют фоновые значения содержания ртути в измерительной системе (N_0).

8.3.3. Градуировку осуществляют с использованием не менее чем двух типов ГСО почв. Навески ГСО подбирают таким образом, чтобы масса ртути в них составляла около 1; 5 и 10 нг. Для каждого значения массы ртути берут три навески. При анализе образцов с фоновым содержанием ртути градуировку проводят в диапазоне от 0,15 до 1,00 нг. Результаты измерений представляют в виде таблицы 3.

Таблица 3
 Результаты измерений ГСО почв

Дата измерения	Тип ГСО	Аттестованное значение массовой концентрации ртути в ГСО C_i , нг/мг (мг/кг)	Навеска m_i , мг	Масса ртути в навеске ГСО M_i , нг	Показания прибора N_i , нг	Градуировочный коэффициент K_i

8.3.4. На основании анализа ГСО почв рассчитывают градуировочный коэффициент по формуле:

$$K_r = \frac{\sum_{i=1}^N (N_i - N_o) \cdot M_i}{\sum_{i=1}^N (N_i - N_o)^2} \quad (1)$$

где N_o - фоновое значение содержания ртути в измерительной системе, нг;
 N_i - показание прибора, нг;
 M_i - масса ртути в навеске ГСО, нг.

8.4 Подготовка приборов и устройств к проведению измерений

8.4.1. Подготовить анализатор к работе согласно эксплуатационным документам.

8.4.2. Соединить УВН-1А с анализатором согласно функционально-пневматической схеме, приведенной в паспорте и подготовить УВН-1А к работе согласно паспорту.

Пункт 9.1 изложить в следующей редакции:

«9.1. Определение фоновых значений содержания ртути в измерительной системе.

Проводят полный цикл измерений без пробы, включая нагрев камеры электропечи-дозатора, промежуточное концентрирование на золотом сорбенте, регенерацию сорбента и перенос паров ртути в измерительную кювету анализатора. По окончании цикла работы снимают показания (N_o). Цикл повторяют до получения постоянной, с учетом погрешности измерений, величины N_o . Появление высоких, медленно снижающихся фоновых показателей может возникнуть после сжигания пробы с содержанием ртути, превышающим допустимый предел определения.»

Пункт 9.6 изложить в новой редакции:

«9.6. Произвести измерение содержания ртути в пробе не менее 3 раз согласно пп 9.2 - 9.5.»

Раздел 10 изложить в новой редакции:

«10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ»

10. Обработка результатов измерений

10.1 Результат единичного определения (X_i) рассчитывают по формуле:

$$X_i = \frac{(N_i - N_o) \cdot K_r}{m_i \cdot K_b} \quad (2)$$

где N_i - показания прибора, нг,

K_r - градуировочный коэффициент,

m_i - навеска почвы, мг,

K_b - коэффициент влагоемкости, процедура определения которого приведена в приложении Б

10.23а за результат измерений X_{cp} принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных единичных определений X_1, X_2, X_3 :

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3}, \quad (3)$$

для которого выполняется условие:

$$|X_{max} - X_{min}| \leq r \cdot (X_1 + X_2 + X_3) / 300, \quad (4)$$

где r -предел повторяемости, значение которого приведено в таблице 4.

Результат единичного определения (X_i) рассчитывают по формуле:

$$X_i = \frac{(N_i - N_0) \cdot K_f}{m \cdot K_a} \quad (2)$$

где N_i - показания прибора, нг,

N_0 - фоновое значение содержания ртути в измерительной системе, нг;

K_f - градуировочный коэффициент,

m_i - навеска почвы, мг,

K_a - коэффициент влагоемкости, учитывающий содержание гигроскопичной воды в пробе почвы (при расчете на массу воздушно-сухой пробы почвы $K_a=1$).

За результат измерений X_{cp} принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных единичных определений X_1, X_2, X_3 :

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3}, \quad (3)$$

при выполнении условия:

$$|X_{max} - X_{min}| \leq r \cdot (X_1 + X_2 + X_3) / 300, \quad (4)$$

где r -предел повторяемости, значение которого приведено в таблице 4.

Таблица 4

Значение предела повторяемости при вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допустимого расхождения между тремя результатами параллельных определений), r , %
0,02-2,0	38%

При невыполнении условия (4) могут использоваться методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значение предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

Таблица 5

Значение предела воспроизводимости при вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
0,02-2,0	64%

Раздел 11 изложить в новой редакции:

«ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ»

11.1 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде

$$X_{cp} \pm \Delta, P=0,95, \quad (5)$$

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле $\Delta=0,01 \delta X_{cp}$.

Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X_{cp} \pm \Delta_n, P=0,95$, при условии $\Delta_n < \Delta$

где X_{cp} - результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики, $\pm \Delta_n$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Примечание. При представлении результата анализа в документах выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;
- способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

11.2 В том случае, если массовая концентрация ртути в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то необходимо взять меньшую навеску чтобы массовая концентрация соответствовала регламентированному диапазону.

11.3 Если массовая концентрация ртути в анализируемой пробе ниже минимально определяемой по методике концентрации, то в журнале производится запись

«массовая концентрация ртути менее 0,01 мг/кг»

Раздел 12 изложить в новой редакции:

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

12.1. Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает.

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения погрешности).

12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры анализа с применением образцов для контроля проводят ежедневно перед выполнением измерений.

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_x с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_x рассчитывают по формуле

$$K_x = |X_{cp} - C|, \quad (6)$$

где X_{cp} - результат анализа массовой концентрации ртути в образце для контроля - среднее арифметическое трех результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4) раздела «Обработка результатов измерений».

C - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_n \quad (7)$$

где $\pm \Delta_n$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_x \leq K \quad (8)$$

При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Государственное учреждение
 «Научно-производственное объединение «Тайфун»
 249038, г. Обнинск Калужской обл., пр. Ленина, 82
 телефон: (08439) 7-15-02 факс: (08439) 4-09-10
 Аттестат аккредитации на право аттестации МВИ

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 6.18 – 2005

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути в пробах почв, разработанная ГУ «НПО «Тайфун» и регламентированная в ПНД Ф16.1.1-96 «Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути в пробах почв методом беспламенной атомной абсорбции с термическим разложением проб» аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1. Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/кг	Масса навески пробы, мг	Показатель повторяемости, (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R, \%$	Показатель точности (границы относительной погрешности методики) $\pm \delta, \%$
0,02-20	10-50	11	23	46

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

Предел повторяемости, (относительное значение допускаемого расхождения между тремя результатами параллельных определений) $r, \%$	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) $R, \%$
38	64

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 погрешности).

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

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

4. Дата выдачи свидетельства

Генеральный директор объединения

Главный метролог объединения



А.Д. Орлянский

А.Ф. Ковалев

20.12.05