

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский горный университет**

Кафедра геоэкологии

ОРГАНИЗАЦИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов магистратуры направления 05.04.06*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019**

УДК 658.5.011, 504.064.3 (073)

ОРГАНИЗАЦИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ: Методические указания к практическим занятиям / Санкт-Петербургский горный университет. Сост. *Т.А. Лытаева, В.А. Матвеева, И.А. Мезенцева*. СПб, 2019. 26 с.

Практические занятия по дисциплине «Организация деятельности экологической лаборатории» направлены на ознакомление студентов с основами лабораторного дела и раскрытие основ организации управления аналитическими лабораториями экологического направления. В методических указаниях представлен комплекс практических работ по проведению, обработке, оформлению и представлению результатов количественного химического анализа.

Предназначены для студентов магистратуры направления подготовки 05.04.06 «Экология и природопользование» (программа «Экологический мониторинг и охрана окружающей среды»).

Научный редактор проф. *М.А.Пашкевич*

Рецензент канд. техн. наук *Д.О. Акименко* (ОП ООО «ТрансАналит»)

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Организация деятельности экологической лаборатории» предназначена для магистров, специализирующихся в области экологического мониторинга и безопасности техногенных объектов, а также разработки и внедрения природоохранных мероприятий. Целью дисциплины «Организация деятельности экологической лаборатории» является ознакомление студентов с основами лабораторного дела раскрытие основ организации управления аналитическими лабораториями экологического направления.

Основными задачами дисциплины являются:

- изучение основных принципов организации работы в экологической лаборатории;
- овладение современными методами анализа;
- формирование: представлений об аккредитованной лаборатории; навыков работы с нормативной документацией, регламентирующей организацию работы экологической лаборатории; навыков обработки и представления аналитических результатов; навыков практического применения результатов экологических исследований; способностей для работы с аналитическим оборудованием; мотивации к самостоятельному повышению уровня профессиональных навыков в области организационно-управленческой деятельности.

Целью практических занятий является ознакомление с основными этапами количественного химического анализа в соответствии с методиками выполнения измерений, а также с процедурой экспериментальной проверки правильности использования методики испытаний в лаборатории.

Результат выполнения каждой работы оформляется в виде отчета, который подлежит защите руководителю практических занятий в индивидуальном порядке.

**РАБОТА №1. УСТАНОВЛЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНОЙ
ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ПРИМЕРЕ ВЫПОЛНЕНИЯ
МЕТОДИКИ М-02-2406-13 «МКХА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ЭЛЕМЕНТОВ В ПИТЬЕВОЙ, МИНЕРАЛЬНОЙ, ПРИРОДНОЙ,
СТОЧНОЙ ВОДЕ И В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ АТОМНО-
АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ»**

Задание. Приготовить градуировочные растворы (элемент и значения концентраций необходимо узнать у преподавателя). Провести измерения приготовленных градуировочных растворов на атомно-абсорбционном спектрометре и установить градуировочную характеристику вида $A = a + b \cdot C$.

Градуировочную характеристику для каждого определяемого элемента в случае реализации метода атомной абсорбции устанавливают ежедневно перед началом анализа проб. Для установления градуировочной характеристики 3 раза подряд фиксируют атомное поглощение или излучение (выходные сигналы определяемого элемента) соответствующего холостого раствора, а затем 3 раза подряд атомное поглощение или излучение каждого из трех градуировочных растворов в порядке возрастания массовой концентрации определяемого элемента. В качестве холостого (нулевого) раствора выбирается раствор на основе которого готовились градуировочные.

Значение аналитического сигнала i -го элемента каждого j -го градуировочного раствора (A_{ij} , у.е.) находят как разность ($A_{ij} = Y_{ij\text{ср}} - Y_{\text{холср}}$) среднего арифметического атомного поглощения (излучения) элемента градуировочного раствора ($Y_{ij\text{ср}}$, у.е.) и среднего арифметического атомного поглощения (излучения) элемента холостого раствора ($Y_{\text{холср}}$, у.е.).

Выходные сигналы (атомное поглощение или излучение элемента) признаются приемлемыми, если выполняется условие:

$$RSD_{ij} \leq 0,3 \cdot r \quad (1)$$

где RSD – относительное стандартное отклонение, %, вычисляемое автоматически как:

$$RSD_{ij} = \frac{S_{ij}}{Y_{ijcp}} \cdot 100, \quad (2)$$

$$S_{ij} = \sqrt{\frac{\sum(Y_{ij} - Y_{ijcp})^2}{n-1}} \quad (3)$$

где Y_{ij} - атомное поглощение (излучение) i -го элемента j -ого градуировочного раствора, у.е.;

Y_{ijcp} - атомное поглощение (излучение) i -го элемента j -ого градуировочного раствора, среднее арифметическое, у.е.;

n - число вводов каждого градуировочного раствора в прибор ($n = 3$);

r - норматив из таблицы 1 (для $P=0,95$).

Таблица 1

Норматив для проверки приемлемости результатов параллельных определений (r , %)

Элемент	Диапазон измерений массовой концентрации элемента, мг/дм ³	r , % (при $P = 0,95$)
Ag	от 0,020 до 0,100 (до 50)	16
Al	от 0,010 до 0,100 (до 50)	18
As	от 0,010 до 0,100 (до 50)	20
Ba	от 0,05 до 0,200 (до 100)	19
Be	от 0,0001 до 0,0005 (до 0,25)	18
Bi	от 0,020 до 0,100 (до 50)	15
Ca	от 2,0 до 40,0 (до 20·103)	8
Cd	от 0,0005 до 0,005 (до 2,5)	11
Co	от 0,0025 до 0,020 (до 10)	23
Cr	от 0,005 до 0,050 (до 25)	18
Cu	от 0,0005 до 0,010 (до 5,0)	20
K	от 0,5 до 2,0 (до 1,0·103)	9
Li	от 0,010 до 0,050 (до 25)	19
Mg	от 0 (до 250) ,100 до 0,500	5
Mn	от 0,005 до 0,050 (до 25)	11
Mo	от 0,0005 до 0,010 (до 5,0)	18

Продолжение табл. 1

Элемент	Диапазон измерений массовой концентрации элемента, мг/дм ³	r, % (при P = 0,95)
Na	от 0,10 до 1,0 (до 500)	6
Ni	от 0,002 до 0,020 (до 10)	15
Pb	от 0,002 до 0,020 (до 10)	19
Sb	от 0,0025 до 0,050 (до 25)	19
Se	от 0,001 до 0,010 (до 5,0)	21
Sn	от 0,010 до 0,050 (до 25)	24

Для установления градуировочных характеристик вида: $A = a + b \cdot C$ - необходимо использовать встроенный компьютер спектрометра. На дисплей выводится график, по оси ординат которого откладывают значение аналитического сигнала (A_{ij}), а по оси абсцисс - соответствующее этому сигналу приписанное значение массовой концентрации элемента (C_{ij}) в мг/дм³.

Масштаб градуировочной характеристики устанавливается автоматически. Градуировочную характеристику (ГХ) признают приемлемой, если она соответствует прямопропорциональной зависимости с коэффициентом корреляции не менее 0,990, вычисляемым автоматически, а также для каждого градуировочного раствора выполняется условие:

$$\frac{|C_{ij} - C_{ij}^*|}{C_{ij}^*} \cdot 100 \leq K_g \quad (4)$$

где C_{ij}^* - массовой концентрации i -го металла (элемента) в j -ом градуировочном растворе, приписанное значение, мг/дм³;

C_{ij} - массовой концентрации i -го металла (элемента) в j -ом градуировочном растворе, результат измерений, мг/дм³;

K_g - норматив для проверки приемлемости ГХ, %, значения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Норматив для контроля стабильности градуировочной характеристики ($Kg, \%$)

Элемент	Диапазон градуировочной характеристики, мг/дм ³	$Kg, \%$
Ag	0,020 – 0,100	16
Al	0,010 – 0,100	18
As	0,010 – 0,100	21
Ba	0,050 – 0,200	20
Be	0,0001 – 0,0005	18
Bi	0,020 – 0,100	11
Ca	2,50 – 40,0	8
Cd	0,0005 – 0,005	11
Co	0,0025 – 0,020	23
Cr	0,005 – 0,050	18
Cu	0,0005 – 0,010	18
Fe	0,010 – 0,100	13
Mg	0,100 – 0,500	5
Mn	0,005 – 0,050	8
Mo	0,0005 – 0,010	18
Na	0,10 – 1,0	6
Ni	0,002 – 0,020	11
Pb	0,002 – 0,020	14
Ti	0,025 – 0,100	17
Zn	0,005 – 0,020	15

РАБОТА №2. ОБРАБОТКА, ОФОРМЛЕНИЕ И ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Задание. На основании полученной в работе №1 градуировочной характеристики провести измерение рабочей пробы на атомно-абсорбционном спектрометре АА-7000. Обработать результаты количественного химического анализа и оформить отчет.

Вычисление массовой концентрации определяемого элемента в каждом анализируемом растворе (C_{i1} , C_{i2} , мг/дм³) осуществляется на основании построенных градуировочных характеристик (см. работу №1) и коэффициента, учитывающего разбавление или концентрирование исходной пробы:

$$C_{i1(2)} = C_{i \text{ а.р.}}^{1(2)} \cdot k \text{ или } C_{i1(2)} = \frac{C_{i1(2)}}{k^*} \quad (5, 6)$$

где k - коэффициент, равный кратности разбавления (при прямых измерениях $k=1$);

k^* - коэффициент, равный кратности концентрирования (при прямых измерениях $k^*=1$);

$C_{i \text{ а.р.}}^1$, $C_{i \text{ а.р.}}^2$ - массовая концентрация элемента в каждом анализируемом растворе (мг/дм³), вычисленная по формуле:

$$C_{i \text{ а.р.}}^{1(2)} = \frac{A_{i \text{ а.р.}}^{1(2)} - a}{b} \quad (7)$$

где a , b - градуировочные коэффициенты;

$A_{i \text{ а.р.}}^1$, $A_{i \text{ а.р.}}^2$ - аналитические сигналы элемента первого и второго анализируемого раствора, у.е.

Результатом измерений массовой концентрации i -го элемента в пробе является среднее арифметическое двух определений (8) при выполнении условия (9).

$$C_i = \frac{C_{i1} + C_{i2}}{2} \quad (8)$$

$$\frac{|C_{i1} - C_{i2}|}{C_i} \cdot 100 \leq r \quad (9)$$

где r - норматив, для проверки приемлемости результатов параллельных определений (предел сходимости), при $P = 0,95$, %, значения указаны в табл. 1.

При превышении норматива определения повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Полученное значение округляют до разряда, который получается при вычислении значения абсолютной расширенной

неопределенности измерений (абсолютной суммарной погрешности измерений) следующим образом: если значащая цифра значения абсолютной расширенной неопределенности измерений начинается с 1 или 2, то при округлении вычисленного значения неопределенности, оставляют две значащие цифры, если с 3 и выше, оставляют одну значащую цифру.

Результат измерений в полной форме представляют в следующем виде:

$$(C_i \pm 0,01 \cdot U^0 \cdot C_i) \quad (10)$$

C_i - массовая концентрация элемента в пробе (среднее арифметическое двух параллельных определений), мг/дм³; U_0 - относительная расширенная неопределенность измерений при $k=2$, значение в % указано в табл. 3.

Таблица 3

Метрологические характеристики МКХА

Эл-т	Диапазон измерений массовой концентрации элемента *, мг/дм ³	Способ атомизации	Относительная расширенная неопределенность измерений ** при $k=2$
Ag	от 0,020 до 0,100 (до 50)	Электротерм.	23
Al	от 0,010 до 0,100 (до 50)	Электротерм.	26
As	от 0,010 до 0,100 (до 50)	Электротерм.	30
Ba	от 0,05 до 0,20 (до 100)	Электротерм.	28
Be	от 0,0001 до 0,0005 (до 0.25)	Электротерм.	26
Bi	от 0,020 до 0,100 (до 50)	Электротерм.	19
Ca	от 2,0 до 40,0 (до 20·103)	Пламенный	13
Cd	от 0,0005 до 0,005 (до 2.5)	Электротерм.	17
Co	от 0,0025 до 0,020 (до 10)	Электротерм.	33
Cr	от 0,005 до 0,050 (до 25)	Электротерм.	26
Cu	от 0,0005 до 0,010 (до 10)	Электротерм.	25
	от 0,5 до 5,0 (до 2,5·103)	Пламенный	16
Fe	от 0,010 до 0,100 (до 50)	Электротерм.	22
	от 0,10 до 2,0 (до 1,0·103)	Пламенный	11

Продолжение табл.3

Эл-т	Диапазон измерений массовой концентрации элемента *, мг/дм ³	Способ атомизации	Относительная расширенная неопределенность измерений ** при $k=2$
Mg	от 0,100 до 0,500 (до 250)	Пламенный	10
Mn	от 0,005 до 0,050 (до 25)	Электротерм.	15
Mo	от 0,0005 до 0,010 (до 5,0)	Электротерм.	25
Na	от 0,1 до 1,0 (до 500)	Пламенный	10
Ni	от 0,002 до 0,020 (до 10)	Электротерм.	19
Pb	от 0,002 до 0,020 (до 10)	Электротерм.	24
Ti	от 0,025 до 0,100 (до 50)	Электротерм.	30
Zn	от 0,005 до 0,020 (до 10)	Электротерм.	22

Примечание: * - В скобках указана верхняя граница диапазона измерений металла, достигаемая разбавлением исходной пробы в 500 раз.

** - Соответствует границам относительной суммарной погрешности измерений ($\pm\delta$, %) при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Примеры записи:

Массовая концентрация Ag: $(0,023 \pm 0,005)$; $(0,15 \pm 0,03)$; $(2,6 \pm 0,6)$; (27 ± 6) мг/дм³;

Массовая концентрация Zn: $(0,0052 \pm 0,0012)$ мг/дм³;

Массовая концентрация V: $(0,00056 \pm 0,00016)$ мг/дм³;

Массовая концентрация Hg: $(0,000017 \pm 0,000006)$ мг/дм³.

РАБОТА №3. ПРОВЕРКА СООТВЕТСТВИЯ ПОВТОРЯЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ТРЕБОВАНИЯМ МЕТОДИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОДНОЙ РАБОЧЕЙ ПРОБЫ

Задание. Рассчитать метрологические характеристики методики «Количественных химический анализ природных и сточных вод. Методика измерений биохимического потребления кислорода по изменению давления газовой фазы (манометрический метод)» и провести проверку методики на соответствия

повторяемости результатов анализа для внедрения методики в лабораторию с использованием одной рабочей пробы.

Проверка соответствия повторяемости результатов анализа требованиям МКХА осуществляется на рабочих пробах. Также проверку можно произвести с применением стандартного образца (СО), аналогичного рабочим пробам объектов испытаний лаборатории.

Содержание определяемого компонента в рабочей пробе должно находиться в проверяемом диапазоне, при этом количество получаемых результатов единичного анализа должно быть не менее шестнадцати.

Метрологические характеристики МКХА обязательно должны быть выражены в абсолютных величинах. При применении СО в качестве пробы метрологические характеристики указываются для аттестованного значения СО.

Метрологические характеристики МКХА (для среднего или аттестованного значения):

– показатель повторяемости методики анализа (σ_r), мг/дм³ (мг/кг, ед. рН и др.);

– показатель воспроизводимости методики анализа (σ_R), мг/дм³ (мг/кг, ед. рН и др.);

– относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата, равном 2, и доверительной вероятности $P=0,95$ (Δ), мг/дм³ (мг/кг, ед. рН и др.).

Расчет метрологических характеристик производится по следующим формулам:

$$\sigma_r = 0,01 \cdot \bar{X} \cdot \sigma_r \quad (11)$$

$$\sigma_R = 0,01 \cdot \bar{X} \cdot \sigma_R \quad (12)$$

$$\Delta = 0,01 \cdot \bar{X} \cdot \delta \quad (13)$$

где \bar{X} – среднее арифметическое результатов параллельных определений мг/дм³ (мг/кг, ед. рН и др.);

σ_r – относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости, %;

σ_R – относительное среднеквадратичное отклонение воспроизводимости, %;

δ – границы относительной суммарной погрешности измерений при доверительной вероятности $P=0,95$, %.

Среднее арифметическое значение результатов параллельных определений находится по следующей формуле:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} \quad (14)$$

где N – число результатов параллельных определений пробы;
 X_i – результат i -ого измерения, мг/дм³ (мг/кг, ед. рН и др.).

Среднеквадратическое отклонение результатов параллельных определений находится по формуле:

$$S_{\text{гл}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad (15)$$

Коэффициент, учитывающий ограниченность выборки ($\mu(f)$), находится по табл. 4.

Таблица 4

Значения коэффициента, учитывающего ограниченность выборки при вероятности $P=0,95$

f	$\mu(f)$	f	$\mu(f)$	f	$\mu(f)$	f	$\mu(f)$
4	1,54	9	1,37	14	1,30	19	1,26
5	1,49	10	1,35	15	1,29	20	1,25
6	1,45	11	1,34	16	1,28	30	1,21
7	1,42	12	1,32	17	1,27	40	1,18
8	1,39	13	1,31	18	1,27	50	1,16

Примечание: $f = N-1$

Норматив контроля определяется по формуле:

$$K_r = \mu(f) \cdot \sigma_r \quad (16)$$

Полученные расчетные значения метрологических характеристик вносятся в табл. 5.

Таблица 5

Результаты расчетов метрологических характеристик

№ п/п	Результаты <u>единичных</u> измерений	Размер- ность	Среднее значение	$S_{гр}$	σ_r	μ	K_r
1							
2							
3							
...							
16 (N)							

По окончании всех расчетов и сравнении значений $S_{гр}$ и K_r делается вывод о приемлемости повторяемости результатов анализа при реализации МКХА в лаборатории.

Если выполняется условие $S_{гр} \leq K_r$, то показатель повторяемости соответствует требованиям КХА, $S_{гр} \approx \sigma_r$.

Если $S_{гр} > K_r$, то повторяемость результатов анализа в лаборатории не может быть признана удовлетворительной. Необходимо выяснить и устранить причины неудовлетворительного внедрения методики.

РАБОТА №4. ПРОВЕРКА СООТВЕТСТВИЯ ПОВТОРЯЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ТРЕБОВАНИЯМ МЕТОДИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСКОЛЬКИХ РАБОЧИХ ПРОБ

Задание. Рассчитать метрологические характеристики методики ПНД Ф 16.2:2.21-98 «Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02» и провести проверку методики на соответствие повторяемости результатов анализа для внедрения методики в лабораторию с использованием нескольких рабочих проб.

Проверка соответствия повторяемости результатов анализа требованиям МКХА осуществляется на нескольких рабочих пробах. При этом рабочие пробы отбираются таким образом, чтобы соблюдалось неравенство: $M \cdot (n' - 1) \geq 15$ (M – число рабочих проб; n' – число параллельных определений каждой пробы).

Метрологические характеристики МКХА (для расчетов) должны быть выражены в абсолютных величинах.

Метрологические характеристики МКХА (для среднего значения среди полученных значений рабочих проб) рассчитываются по формулам 11-13.

Среднее арифметическое значение результатов параллельных определений рабочей пробы находится по следующей формуле:

$$\bar{X}_m = \frac{\sum_{i=1}^{n'} X_{mi}}{n'} \quad (17)$$

где n' – число результатов параллельных определений пробы; X_{mi} – результат i -ого измерения рабочей пробы, мг/дм³ (мг/кг, ед. pH и др.).

Среднеквадратическое отклонение результатов параллельных определений находится по формуле:

$$S_{\text{гл}} = \sqrt{\sum_{m=1}^M \frac{\sum_{i=1}^{n'} (X_{mi} - \bar{X}_m)^2}{M \cdot (n' - 1)}} \quad (18)$$

Коэффициент, учитывающий ограниченность выборки ($\mu(f)$), находится по табл. 4.

Норматив контроля для среднего значения результатов измерений рабочих проб определяется по формуле 16.

Полученные расчетные значения метрологических характеристик вносятся в табл. 6.

Таблица 6

Результаты расчетов метрологических характеристик

М	п'	Результаты единичных измерений	Размер- ность	Среднее значение измерений рабочей пробы	Среднее значение результатов измерений	$S_{гп}$	σ_r	μ	K_r	
1	1									
	2									
	3									
	4									
...	1									
	2									
	3									
	4									
6	1									
	2									
	3									
	4									

По окончании всех расчетов и сравнении значений $S_{гп}$ и K_r делается вывод о приемлемости повторяемости результатов анализа при реализации методики в лаборатории.

При выполнении условия $S_{гп} \leq K_r$, принимается решение, что показатель повторяемости соответствует требованиям КХА, $S_{гп} \approx \sigma_r$.

Если $S_{гп} > K_r$, то повторяемость результатов анализа в лаборатории не может быть признана удовлетворительной. Необходимо выяснить и устранить причины неудовлетворительного внедрения методики.

РАБОТА №5. ПРОВЕРКА СООТВЕТСТВИЯ ЛАБОРАТОРНОГО СМЕЩЕНИЯ ТРЕБОВАНИЯМ МКХА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ (ОК)

Задание. Рассчитать метрологические характеристики методики М-МВИ-80-2008 «Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной и атомно-

абсорбционной спектрометрии» и провести проверку методики на соответствие лабораторного смещения требованиям МКХА с использованием образцов для контроля (ОК). Массовая доля стронция в ОК равна 120 мг/кг, погрешность аттестованного значения 10 мг/кг.

Содержание определяемого компонента в ОК должно находиться в проверяемом диапазоне. Метрологические характеристики МКХА для аттестованного значения КО обязательно должны быть выражены в абсолютных величинах. Неопределенность аттестованного значения применяемого ОК должна быть незначима на фоне показателя точности МКХА, то есть должно выполняться условие: $\Delta OK \leq 1/3 \Delta MKXA$.

Количество получаемых результатов единичного анализа должно быть не менее шестнадцати.

Необходимо сравнить неопределенность аттестованного значения ОК (из паспорта ОК) и показатель точности (погрешность) МКХА для аттестованного значения. Применение выбранного ОК возможно только при соблюдении вышеуказанного неравенства.

Полученные результаты единичного анализа вносят в табл. 7.

Таблица 7

Результаты единичного анализа

№ п/п	Результаты единичных измерений	Размерность	Результаты, выбранные случайным образом из 16 результатов, $=n_i$
1			
2			
...			
16			

Из 16 параллельных измерений необходимо рассчитать среднее значение X_{cp} , оцененное значение повторяемости в данном эксперименте ($S_{пл}$) и норматив контроля повторяемости (K_r).

По окончании предварительных расчетов заполняется таблица 2, производится сравнение значений $S_{пл}$ и K_r и делается

вывод о приемлемости повторяемости результатов анализа при реализации методики в лаборатории (см. работу № 3).

Затем определяется число результатов параллельных определений n_1 , необходимое для оценки величины лабораторного смещения по формуле:

$$n_1 = \left(\frac{\sigma_{\text{гЛ}}}{0,2 \cdot \sigma_R} \right) \quad (19)$$

$$\sigma_R = \sqrt{\left(\sigma_R^2 - \frac{\sigma_r^2}{n} \right) + \sigma_r^2} \quad (20)$$

где $\sigma_{\text{гЛ}}$ – полученный в ходе специального эксперимента показатель повторяемости результатов анализа;

σ_R – среднее квадратичное отклонение (СКО) воспроизводимости результатов единичного анализа, установленного при совместных исследованиях в межлабораторном эксперименте;

σ_R – значение показателя воспроизводимости МКХА в виде СКО, соответствующее аттестованному значению ОК;

σ_r – значение показателя повторяемости МКХА в виде СКО, соответствующее аттестованному значению ОК;

n – число параллельных определений, установленное в нормативном документе (НД) на МКХА.

Число результатов параллельных определений округляется до целого числа в большую сторону.

Дополнительно рассчитываются среднеквадратическое межлабораторной вариации:

$$\sigma_L^2 = \left(\sigma_R^2 - \frac{\sigma_r^2}{n} \right) \quad (20)$$

Из уже полученных N результатов единичных измерений (табл.7) произвольным образом выбираются n_1 параллельных определений аттестованной характеристики ОК.

Среднее арифметическое значение n_1 результатов параллельных определений ОК находится по следующей формуле:

$$\overline{X_{n1}} = \frac{\sum_{i=1}^{n1} X_i}{n_1} \quad (21)$$

Среднеквадратичное отклонение повторяемости результатов параллельных определений (n_1) ОК находится по формуле:

$$S_W = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n1} (X_i - \overline{X_{n1}})^2}{n_1 - 1}} \quad (22)$$

По результатам полученных значений рассчитываются следующие характеристики:

а) если показатель точности МКХА сформирован только на основе показателя воспроизводимости или характеристика погрешности метода получена расчетным путем величины СКО комбинированной прецизионности, то находятся СКО комбинированной прецизионности (S_D) и лабораторное смещение ($\Theta'_л$):

$$S_D = \sqrt{\left(\sigma_L^2 + \frac{S_W^2}{n_1}\right)} \quad \text{или} \quad S_D = \sqrt{\left(S_L^2 + \frac{S_W^2}{n_1}\right)} \quad (23, 24)$$

$$\Theta'_л = \overline{X_{n1}} - C_{атт} \quad (25)$$

где S_L – оценка СКО воспроизводимости методики анализа; $C_{атт}$ – аттестованное значение содержания элемента в ОК, мг/дм³ (мг/кг и др.).

б) если метрологические характеристики метода указаны в методике измерений, то находятся величина оценки СКО погрешности лабораторного смещения (S_Δ) и лабораторного смещения ($\Theta'_л$) ($\Theta'_л$ рассчитывается по формуле 25):

$$S_\Delta = \sqrt{S^2(\Delta) - \frac{S_r^2}{n} + \frac{S_W^2}{n_1}} \quad (26)$$

где $S(\Delta)$ – оценка СКО погрешности методики анализа; S_r - оценка СКО повторяемости методики анализа.

Принимается, что:

$$S(\Delta) \approx \sigma(\Delta);$$

$$S_r \approx \sigma_r;$$

$$S_R \approx \sigma_R;$$

$$S_L \approx \sigma_L.$$

По результатам полученных расчетных характеристик делаются соответствующие выводы:

– если выполняется условие: $|\theta_{\text{л}}| \leq 2 \cdot S_{\Delta}$, то принимается решение о соответствии лабораторного смещения требованиям КХА (точность результатов анализа признается приемлемой);

– если условие $|\theta_{\text{л}}| \leq 2 \cdot S_{\Delta}$ не выполняется, то точность результатов анализа не может быть признана удовлетворительной. Необходимо выяснить и устранить причины неудовлетворительного внедрения КХА.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Исходные данные к работе №3

№ п/п	Результаты единичных определений БПК ₅ , мг/дм ³														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	200	250	85	45	195	235	150	26	350	140	85	210	68	55	20
2	200	265	85	45	198	240	145	25	355	145	95	215	65	55	20
3	194	225	80	40	180	230	156	26	360	142	90	220	63	54	20
4	196	245	95	42	184	236	145	22	365	146	92	212	65	53	25
5	196	245	80	42	186	244	145	23	360	148	88	215	65	50	24
6	196	255	82	44	180	240	150	24	365	148	87	215	65	48	25
7	198	265	85	42	182	220	158	25	350	145	86	220	68	52	25
8	196	220	82	45	192	235	156	25	355	146	86	216	69	51	25
9	198	225	84	48	190	234	152	25	358	146	85	218	70	50	21
10	198	250	75	45	195	235	148	26	360	140	95	215	71	50	22
11	194	255	70	46	190	239	146	24	365	145	82	216	65	55	23
12	196	265	72	48	185	250	148	23	355	149	83	220	68	56	24
13	196	265	74	42	190	240	148	23	350	135	80	220	63	54	25
14	196	265	74	40	184	240	145	22	350	140	80	215	63	52	20
15	194	255	75	40	184	252	150	20	354	140	91	215	64	51	20
16	198	240	85	45	186	241	152	25	352	145	92	216	64	51	22

Приложение 1 (продолжение)

Значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений, мг/дм ³	Относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости, %	Относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости, %	Границы относительной суммарной погрешности измерений при доверительной вероятности $P = 0,95, \%$
от 1 до 5 вкл.	11	25	50
св. 5 до 10 вкл.	8	17	35
св. 10 до 50 вкл.	7	15	30
св. 50 до 300 вкл.	6	12	25
св. 300 до 4000 вкл.	2	10	20

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Исходные данные к работе № 4

№ п/п	Результаты параллельных определений массовой доли нефтепродуктов в почве, мг/г														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	7,20	0,13	5,11	1,0	15,6	0,45	0,021	0,93	10,0	2,45	3,98	11,3	18,4	4,32	0,69
	7,18	0,12	5,43	0,07	15,9	0,40	0,025	0,89	9,96	2,50	3,96	11,0	18,3	4,30	0,60
	7,21	0,13	5,35	0,05	16,0	0,43	0,021	0,88	9,90	2,49	3,95	11,0	18,4	4,39	0,61
	7,20	0,11	5,30	0,08	15,5	0,41	0,020	0,90	9,97	2,45	3,95	11,2	18,5	4,35	0,68
2	7,12	0,08	5,09	1,65	14,9	0,39	0,028	0,85	10,05	2,39	3,80	11,5	18,9	4,40	0,54
	7,10	0,10	5,05	1,55	15,1	0,37	0,028	0,84	10,07	2,39	3,82	11,5	18,7	4,41	0,55
	7,10	0,07	5,05	1,71	14,6	0,40	0,025	0,85	10,09	2,37	3,84	11,6	18,8	4,46	0,52
3	7,13	0,07	5,0	1,50	14,8	0,39	0,027	0,86	10,04	2,36	3,83	11,5	18,9	4,42	0,58
	7,35	0,09	5,25	1,35	15,0	0,41	0,026	0,98	10,11	2,52	3,75	11,9	18,2	4,88	0,70
	7,38	0,11	5,30	1,40	15,2	0,42	0,027	0,99	10,15	2,51	3,80	11,8	18,3	4,82	0,75
	7,35	0,12	5,45	1,48	15,4	0,42	0,028	0,94	10,10	2,54	3,78	11,7	18,2	4,86	0,72
4	7,36	0,11	5,35	1,39	15,3	0,44	0,026	0,95	10,12	2,50	3,74	11,9	18,4	4,80	0,78
	7,11	0,16	5,20	1,11	15,9	0,35	0,024	1,01	9,99	2,39	3,90	11,2	18,0	4,44	0,49
	7,08	0,15	5,25	1,12	15,9	0,36	0,023	1,04	9,98	2,40	3,88	11,4	18,1	4,49	0,51
	7,09	0,14	5,34	1,10	16,0	0,38	0,022	1,0	9,96	2,41	3,86	11,2	18,2	4,40	0,52
5	7,11	0,15	5,20	1,15	15,8	0,36	0,022	1,03	9,95	2,38	3,87	11,3	18,2	4,46	0,48
	7,05	0,09	5,15	1,07	15,0	0,40	0,026	0,94	10,01	2,48	3,72	11,5	18,4	4,63	0,55
	7,0	0,08	5,10	1,06	15,1	0,42	0,027	0,95	10,13	2,52	3,70	11,6	18,4	4,68	0,57
	7,02	0,09	5,20	1,08	15,1	0,41	0,026	0,95	10,15	2,46	3,74	11,4	18,6	4,62	0,51
6	7,03	0,09	5,14	1,10	15,0	0,43	0,027	0,98	10,01	2,47	3,74	11,5	18,7	4,64	0,56
	7,10	0,12	5,30	1,45	15,4	0,48	0,028	0,86	9,94	2,50	4,01	11,0	18,2	4,55	0,60
	7,11	0,11	5,25	1,55	15,5	0,50	0,028	0,88	9,98	2,52	4,0	11,2	18,1	4,50	0,64
	7,12	0,11	5,45	1,35	15,5	0,47	0,029	0,84	9,96	2,53	4,05	11,1	18,3	4,58	0,69
	7,11	0,10	5,26	1,39	15,7	0,46	0,027	0,85	9,92	2,51	4,03	11,1	18,3	4,23	0,67

Приложение 2 (продолжение)

Значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений, мг/г	Относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости, %	Относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости, %	Границы относительной суммарной погрешности измерений при доверительной вероятности $P = 0,95, \%$
от 0,005 до 0,25 вкл.	9	13	34
св. 0,25 до 20,0 вкл.	6	9	25

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Исходные данные к заданию 5

№ п/п	Результаты единичных определений массовой доли стронция в почве, мг/кг										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	109,9	123,4	110,5	107,9	128,4	119,7	110,7	122,7	112,1	110,2	122,6
2	115,8	129,0	114,6	110,5	126,5	116,0	116,6	128,3	116,2	112,8	120,7
3	125,0	119,2	116,0	111,2	130,4	120,7	125,8	118,5	117,6	113,5	124,6
4	112,6	118,4	120,3	109,4	129,1	121,1	113,4	117,7	121,9	111,7	123,3
5	114,7	120,9	110,9	110,3	120,8	118,4	115,5	120,2	112,5	112,6	115,0
6	127,5	124,5	111,7	112,1	120,7	115,5	128,3	123,8	113,3	114,4	114,9
7	109,2	122,2	109,8	110,6	121,4	110,9	110,0	121,5	111,4	112,9	115,6
8	116,7	120,3	110,4	109,4	125,6	118,3	117,5	119,6	112,0	111,7	119,8
9	127,1	121,4	110,3	108,9	127,1	120,4	127,9	120,7	111,9	111,2	121,3
10	126,4	121,6	112,5	110,4	120,9	121,1	127,2	120,9	114,1	112,7	115,1
11	116,2	128,6	118,4	111,6	122,7	126,3	117,0	127,9	120,0	113,9	116,9
12	116,1	125,4	119,6	112,0	126,4	128,0	116,9	124,7	121,2	114,3	120,6
13	106,5	124,6	112,8	109,8	124,5	124,6	107,3	123,9	114,4	112,1	118,7
14	115,4	120,9	114,6	109,0	129,6	123,4	116,2	120,2	116,2	111,3	123,8
15	114,0	120,4	110,7	111,6	130,0	120,0	114,8	119,7	112,3	113,9	124,2
16	125,5	127,6	108,4	113,2	124,8	118,6	126,3	126,9	110,0	115,5	119,0

Приложение 3 (продолжение)

Значения характеристик погрешности и ее составляющих

Относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости, %	Относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости, %	Границы относительной суммарной погрешности измерений при доверительной вероятности $P=0,95$, %
11	15	30

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Работа №1. Установление градуировочной характеристики на примере выполнения методики М-02-2406-13 «МКХА. Определение элементов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-абсорбционным методом»	4
Работа №2. Обработка, оформление и представление результатов измерений количественного химического анализа	7
Работа №3. Проверка соответствия повторяемости результатов анализа требованиям методики с использованием одной рабочей пробы	10
Работа №4. Проверка соответствия повторяемости результатов анализа требованиям методики с использованием нескольких рабочих проб	13
Работа №5. Проверка соответствия лабораторного смещения требованиям МКХА с использованием образцов для контроля (ОК)	15
Приложение 1	20
Приложение 2	22
Приложение 3	24

ОРГАНИЗАЦИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов магистратуры направления 05.04.06*

Сост. *Т.А. Петрова*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой
геоэкологии

Ответственный за выпуск *Т.А. Петрова*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 20.02.2019. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 1,5. Усл.кр.-отг. 1,5. Уч.-изд.л. 1,2. Тираж 75 экз. Заказ 110. С 46.

Санкт-Петербургский горный университет
РИЦ Санкт-Петербургского горного университета
Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2