

ОЦЕНКА МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ПОЧВЫ, ЗАГРЯЗНЕННОЙ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Г.А. Ступакова, к.б.н., Е.Э. Игнатъева, Т.И. Щиплецова, С.А. Деньгина,
Д.К. Митрофанов, ФГБНУ «ВНИИ агрохимии»
127550, Россия, Москва, ул. Прянишникова, 31а, e-mail: vniiia@list.ru

Показана возможность использования многокомпонентных стандартных образцов (СО) почв, загрязненных тяжелыми металлами, для метрологического сопровождения аналитических работ при агроэкологическом мониторинге. Исследованы и оценены метрологические характеристики СО: однородность и стабильность, проведена аттестация стандартных образцов на содержание в них тяжелых металлов в межлабораторном эксперименте с участием 57 аккредитованных испытательных лабораторий России. В разработанных стандартных образцах оценен вклад неоднородности распределения разных показателей в погрешность аттестованного значения стандартного образца.

Ключевые слова: почва, стандартный образец, тяжелые металлы, однородность, стабильность.

DOI: 10.25680/S19948603.2019.108.16

ФГБНУ «ВНИИ агрохимии» организует систему реализации Государственной политики в области стратегии обеспечения единства измерений в лабораториях АПК. В рамках назначенной организации Государственной службы стандартных образцов (ГССО) институт проводит анализ и прогнозирование потребностей в СО, разработку программ создания СО для агроэкологического мониторинга. В настоящее время разработкой СО почв, грунтов (на основе естественной матрицы) занимается несколько организаций [1, 2, 4]. Согласно данным ФГУП «УНИИМ», по состоянию на конец 2018 г. разработано и внедрено 585 типов СО для экологического мониторинга. При этом номенклатура СО, используемых при проведении испытаний почв на содержание металлов в концентрациях, выходящих за диапазон их содержания в природных почвах, в настоящее время весьма ограничена. СО должен иметь матрицу как можно более близкую к матрице испытуемого объекта (в данном случае почвы), а также диапазон содержания металла, соответствующий диапазону используемых методик выполнения измерений и одновременно быть многокомпонентным.

Ежегодный мониторинг СО для метрологического обеспечения измерений лабораторий, проводящих испытание почв (Центры и станции агрохимической службы, НИИ сельскохозяйственного профиля, экологические лаборатории), осуществляемый ФГБНУ «ВНИИ агрохимии», свидетельствует о том, что необходима разработка СО состава почв, аттестованных на подвижные формы металлов в следующих диапазонах их содержания (млн⁻¹): никеля от 20,0 до 100; аттестованных на кислоторастворимые формы металлов: меди, цинка от 20 до 1000, никеля от 100 до 500, свинца от 10,0 до 3000, кадмия от 1,0 до 100. Данные диапазоны выбраны в связи как с отсутствием разработанных СО почв под ряд методов, так и с тем, что в ряде методов по определению подвижных и кислоторастворимых форм металлов в почве нижние диапазоны определения некоторых металлов (меди, свинца, цинка) ориентированы не на реальное содержание элементов в почве, а на ПДК [4].

Методика. Комплект многокомпонентных СО (ТМ-04-18 и ТМ-05-18) массовой доли тяжелых металлов

в почве подготовлен согласно Патенту на изобретение № 2660861 от 10.07.2018 г. «Способ изготовления стандартных образцов почвы, загрязненных тяжелыми металлами» [3]. Техническим заданием на разработку стандартных образцов были установлены следующие диапазоны содержания подвижных форм металлов (млн⁻¹): меди и цинка – от 2,0 до 10,0, свинца – от 5,0 до 20,0, кадмия, никеля и кобальта – от 2,0 до 10,0.

Определение метрологических характеристик СО: однородность, стабильность, сертифицированное (аттестованное) значение, стандартная неопределенность сертифицированного значения СО проводили с учетом положений ГОСТ ISO Guide 35-2015 [5] и РМГ 93-2015 [8].

Однородность материала СО исследовали до начала аттестационных анализов. Расчет значения характеристики однородности осуществляли для выборки из 13 проб в 6-кратной повторности по результатам содержания тяжелых металлов, полученным в аккредитованной испытательной лаборатории. Оценку характеристик однородности материалов СО ТМ-04-18 и СО ТМ-05-18 рассчитывали для каждого аттестуемого показателя. Содержание подвижных форм тяжелых металлов в стандартных образцах почвы определяли способом межлабораторной аттестации [6] в 57 аккредитованных испытательных лабораториях. Исследования и обработка результатов для оценки неопределенности от нестабильности проведены в соответствии с «ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности. Р 50.2.031-2003 г.» [7]. Подвижные формы тяжелых металлов определяли методом атомно-абсорбционного анализа [9, 10].

Результаты и их обсуждение. Согласно полученному патенту на изобретение № 2660861 от 10.07.2018 г., подготовлен комплект стандартных образцов дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы с высоким содержанием подвижных форм тяжелых металлов: ТМ-04-18 и ТМ-05-18.

Проведен расчет метрологических характеристик стандартных образцов. Характеристику неопределенности (погрешности) от неоднородности СО (Sn) учтены

вали при оценивании суммарной стандартной неопределенности аттестованного значения СО ($\Delta_{\text{ат}}$) (табл. 1).

1. Оценка неопределенности (погрешностей) при аттестации комплекта стандартных образцов

Показатель, млн ⁻¹	Аттестованное значение \bar{A}	Погрешность аттестации Δ_d	Стандартная неопределенность от неоднородности аттестованного значения, S_n	Суммарная стандартная неопределенность аттестованного значения $\Delta_{\text{ат}}$	Допускаемое значение погрешности аттестованного значения Δ_d
<i>Стандартный образец почвы № ТМ-04-18</i>					
Медь	2,81	0,09	0,004	0,090	0,28
Цинк	10,2	0,43	0,128	0,500	1,02
Свинец	12,2	0,71	0,172	0,789	1,22
Кадмий	5,38	0,18	0,042	0,199	0,54
Никель	2,93	0,13	0,007	0,131	0,29
Кобальт	2,29	0,14	0,003	0,140	0,23
Ртуть	0,84	0,084	0,012	0,087	0,11
<i>Стандартный образец почвы № ТМ-05-18</i>					
Медь	10,40	0,32	0,123	0,404	1,04
Цинк	2,48	0,07	0,026	0,087	0,25
Свинец	16,3	0,54	0,151	0,619	1,63
Кадмий	2,38	0,12	0,028	0,132	0,24
Никель	8,40	0,36	0,150	0,469	0,84
Кобальт	7,34	0,20	0,104	0,289	0,73
Ртуть	0,61	0,050	0,006	0,051	0,08

Для оценки влияния неоднородности распределения каждого из элементов (меди, цинка, свинца, кадмия, никеля, кобальта и ртути) на суммарную стандартную неопределенность (погрешность) аттестованного значения СО рассчитан относительный вклад неопределенности от неоднородности в суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения (табл. 2). Установлено, что дл

я меди, кобальта и никеля в СО ТМ-04-18 вклад неоднородности в погрешность аттестованного значения СО незначителен. Распределение кадмия, свинца и цинка в исследуемом СО отличается наименьшей однородностью.

2. Вклад погрешности от неоднородности распределения металлов в суммарную погрешность аттестованного значения СО

Метрологическая характеристика	Значение метрологической характеристики материала СО						
	Медь	Цинк	Свинец	Кадмий	Никель	Кобальт	Ртуть
<i>Стандартный образец почвы № ТМ-04-18</i>							
S_n , млн ⁻¹	0,004	0,128	0,172	0,042	0,007	0,003	0,012
$\Delta_{\text{ат}}$, млн ⁻¹	0,090	0,500	0,789	0,199	0,131	0,140	0,087
Вклад неопределенности (погрешности) от неоднородности в суммарную погрешность аттестованного значения СО, %	4,4	25,6	21,8	21,1	5,3	2,1	13,8
<i>Стандартный образец почвы № ТМ-05-18</i>							
S_n , млн ⁻¹	0,123	0,026	0,151	0,028	0,150	0,104	0,006
$\Delta_{\text{ат}}$, млн ⁻¹	0,404	0,087	0,619	0,132	0,469	0,289	0,051
Вклад неопределенности (погрешности) от неоднородности в суммарную погрешность аттестованного значения СО, %	30,4	29,9	24,4	21,2	32,0	36,0	11,8

В образце ТМ-05-18 вклад неоднородности распределения кобальта, никеля, меди, цинка и свинца в погрешность аттестованного значения СО различается. Распределение ртути в обоих образцах было практически на одном уровне.

Статистическая обработка результатов экспериментальной оценки однородности СО ТМ-04-18 и СО ТМ-05-18 показала, что полученные величины суммарной стандартной неопределенности аттестованного значения СО ($\Delta_{\text{ат}}$) не превышают допустимую предельную погрешность СО (Δ_d). Из этого можно сделать вывод, что материал СО однороден по всем исследуемым показателям.

Стабильность СО оценивали по результатам периодического контроля аттестованных значений в течение 2,5 лет. Определен срок годности экземпляров СО: для ТМ-04-18 – 62 мес., для ТМ-05-18 – 54 мес.

Значения аттестованных значений СО и неопределенность аттестованных значений приведены в таблице 3.

3. Аттестованные значения СО дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы, загрязненной солями тяжелых металлов

Аттестованная характеристика, млн ⁻¹	Аттестованное значение и абсолютная расширенная неопределенность (погрешность) аттестованного значения СО	
	СО № ТМ-04-18	СО № ТМ-05-18
Медь	2,81 ± 0,09	10,4 ± 0,4
Цинк	10,2 ± 0,5	2,48 ± 0,09
Свинец	12,2 ± 0,8	16,3 ± 0,6
Кадмий	5,38 ± 0,20	2,38 ± 0,13
Никель	2,93 ± 0,16	8,40 ± 0,47
Кобальт	2,29 ± 0,14	7,34 ± 0,29
Ртуть	0,84 ± 0,09	0,61 ± 0,05

Прослеживаемость результатов измерений, полученная в рамках межлабораторного эксперимента, реализована посредством применения поверенных средств измерений аккредитованными на соответствие ГОСТ ИСО/МЭК 17025 испытательными лабораториями, и строгого соблюдения процедур измерений по РД 52.18.289-90, М-МВИ-80-2008 [9,10].

Закключение. По итогам проведенной работы разработан комплект многокомпонентных СО (ТМ-04-18 и ТМ-05-18) почв, аттестованных на показатели токсикологического загрязнения (медь, цинк, свинец, кадмий, никель, кобальт и ртуть). В разработанных СО оценен вклад неоднородности распределения разных элементов в погрешность аттестованного значения СО.

Разработанные многокомпонентные стандартные образцы на основе природной почвы, содержащие тяжелые металлы в концентрациях, превышающих фоновый уровень, предназначены для контроля качества измерений содержания тяжелых металлов в почвах в лабораториях АПК, а также других отраслей экономики.

Литература

- Максакова И. Б. Разработка и аттестация стандартных образцов почв на основе техногенно-загрязненных почв и грунтов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. -2004.- Вып. 15.- С. 255-257.
- Осинцева Е.В., Азишева С.Т., Горбунова Е.М. и др. Система стандартных образцов научного-методического центра Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов ФГУП «УНИИМ» // Стандартные образцы. – 2015. – № 2. – С. 31-55.
- Патент на изобретение № 2660861 от 10.07.2018 г. «Способ изготовления стандартных образцов почвы, загрязненных тяжелыми металлами» [Электронный ресурс]. URL http://www1.fips.ru/fips_serv1/fips_servlet (дата обращения: 14.04.2019).

4. Ступакова Г.А., Панкратова К.Г., Игнатьева Е.Э. и др. Проблемы разработки и применения стандартных образцов почвы, загрязненных тяжелыми металлами // Плодородие. -2017.- №6. – С. 41-43.
5. ГОСТ ISO Guide 35-2015. Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). Издание официальное. – М.: Стандартинформ, 2017.- 58 с.
6. ГОСТ 8.532–2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ. Издание официальное. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003.- 12 с.
7. Р 50.2.031-2003 «ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики ста-

бильности». Издание официальное. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004. – 10 с.

8. РМГ 93-2015. Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. Издание официальное. – М.: Стандартинформ, 2016. – 28 с.
9. РД 52.18.289 – 90. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом. – М.: Государственный Комитет СССР по гидрометеорологии, 1990. – 37 с.
10. М-МВИ-80-2008. Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии. – Санкт-Петербург, 2008. – 36 с.

EVALUATION OF METROLOGICAL CHARACTERISTICS OF MULTICOMPONENT REFERENCE SOIL SAMPLE POLLUTED WITH HEAVY METALS

G.A. Stupakova, E.E. Ignatyeva, T.I. Schiplecova, S.A. Dengina, D.K. Mitrofanov
Pryanishnikov Institute of Agrochemistry, Pryanishnikova ul. 31A, 127434 Moscow, Russia,
e-mail: vniiia@list.ru

The possibility of using multicomponent reference samples of soils contaminated with heavy metals for metrological support of analytical work during agroecological monitoring is shown. Metrological characteristics of named samples were studied and evaluated: homogeneity and stability; certification of standard samples for the content of heavy metals in them was conducted in an interlaboratory experiment with 57 certified test laboratories in Russia. In the developed reference samples, the contribution of the non-uniformity of the distribution of different parameters to the error of the certified value of the standard sample was evaluated.

Keywords: soil, reference sample, heavy metals, uniformity, stability.

УДК: 631.416.856

ЭКОЛОГО–АГРОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ МЕДИ В ПОЧВАХ ОМСКОЙ ОБЛАСТИ

В.М. Красницкий, д.с.-х.н., А.Г. Шмидт, А.А. Цырк, ФГБУ «ЦАС «Омский»
644012, г. Омск-12, проспект Королева, 34, факс 77-56-84, E-mail: krasnitsky@omsknet.ru

Проведен анализ многолетних данных содержания меди на реперных участках локального мониторинга. Рассмотрено содержание меди в профиле почвы. Дана оценка степени загрязнения разных типов почв, а также выявлена мера опасности данного металла для сельскохозяйственных угодий Омской области.

Ключевые слова: почва, тяжелые металлы, медь, реперные участки, загрязнение.

DOI: 10.25680/S19948603.2019.108.17

Загрязнение природной среды тяжелыми металлами (ТМ) – одно из наиболее распространенных следствий техногенного воздействия на экосистемы. Загрязнение тяжелыми металлами наземных экосистем не является новым экологическим фактором [1].

Одним из источников поступления элементов-загрязнителей в агроэкосистемы считают атмосферу. Качественный и количественный состав компонентов непостоянен и зависит от целого ряда факторов: близости промышленных центров, заводов и фабрик, наличия ТЭЦ, расстояния от автомагистралей и авиалиний, розы ветров, количества осадков, pH почвы и т.д. Вблизи промышленных центров создаются, как правило, антропогенные аномальные зоны с повышенным содержанием ртути, кадмия, свинца [2].

Медь – один из важнейших микроэлементов. Физиологическая активность меди связана главным образом с включением ее в состав активных центров окислительно-восстановительных ферментов. Недостаточное содержание меди в почвах отрицательно влияет на синтез белков, жиров и витаминов и способствует бесплодию растительных организмов. Медь участвует в процессе фотосинтеза и влияет на усвоение азота растениями.

Вместе с тем, избыточные концентрации меди обладают широким спектром токсичного действия с многообразными клиническими проявлениями и оказывают неблагоприятное воздействие на растительные и животные организмы.

В соответствии с ГОСТ 17.4.1.02-83, по степени опасности химических элементов медь относится ко 2-му классу – вещества умеренно опасные.

Цель исследований – изучить и оценить динамику содержания подвижных форм меди в почве, выявить степень загрязнения данным металлом сельскохозяйственных угодий и распределение валового содержания меди по профилю почв на глубину до 1 м [3].

Методика. Исследования проводили на 15 реперных участках локального мониторинга, заложенных в 12 административных районах Омской области в зоне деятельности ФГБУ «ЦАС «Омский» и ФГБУ «САС «Тарская». Участки расположены в разных зонах и на разных типах почв: чернозем обыкновенный (уч.1, 2, 14, 16), чернозем южный (уч. 12), лугово-черноземная (уч. 8, 24), лугово-черноземная солонцеватая (уч. 20), солонец глубокий лугово-черноземный (уч. 18, 21), солонец средний лугово-черноземный (уч. 17) в зоне деятельно-