ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (РОСГИДРОМЕТ)

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**

**РД 52.18.721–2009**

# МЫШЬЯК В ПРОБАХ ПОЧВЫ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА И ВОДЫ

## Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии с генерацией гидридов

Обнинск
ГУ «ВНИИГМИ–МЦД»
2010

gost.e-ecolog.ru

## Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ГУ «НПО «Тайфун»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Т.Н. Моршина, Т.Б. Мамченко, Е.П. Вирченко, Л.П. Копылова, Е.Л. Баранова, А. Г. Растригина, А.Ф. Ковалев, В.А. Красковская

3 УТВЕРЖДЕН заместителем Руководителя Росгидромета В.Н. Дядюченко

4 СОГЛАСОВАН с начальником УМЗА Росгидромета В.В. Челюкановым

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ выдано ГУ «НПО «Тайфун» № 18.4 – 2009 от 25.05.2009

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.18.721 – 2009 от 12.11.2009

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

## Содержание

1 Область применения ..... 1
2 Нормативные ссылки ..... 2
3 Термины и определения ..... 3
4 Приписанные характеристики погрешности измерений ..... 4
5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, устройства, материалы и реактивы ..... 4
6 Метод измерений ..... 7
7 Требования безопасности и охраны окружающей среды ..... 7
8 Требования к квалификации операторов ..... 8
9 Условия измерений ..... 8
10 Подготовка к выполнению измерений ..... 9
11 Выполнение измерений ..... 15
12 Проверка приемлемости результатов параллельных измерений ..... 16
13 Вычисление результатов измерений. ..... 17
14 Оформление результатов измерений ..... 18
15 Внутренний контроль качества результатов измерений ..... 19
Приложение А (рекомендуемое) Форма рабочего журнала регистрации результатов измерений массовой доли мышьяка ..... 24
Приложение Б (рекомендуемое) Форма рабочего журнала регистрации результатов оперативного контроля погрешности с использованием образцов для контроля ..... 25
Приложение В (рекомендуемое) Форма рабочего журнала регистрации результатов оперативного контроля погрешности при анализе проб почв, донных отложений и биологического материала методом добавок ..... 26
Приложение Г (рекомендуемое) Форма рабочего журнала регистрации результатов оперативного контроля погрешности при анализе проб воды методом добавок ..... 27
Библиография ..... 28

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

# МЫШЬЯК В ПРОБАХ ПОЧВЫ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА И ВОДЫ

## Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии с генерацией гидридов

Дата введения – 2011–01–01

## 1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой доли мышьяка в пробах почвы, донных отложений, биологического материала и массовой концентрации растворенных форм мышьяка в пробах природных и очищенных сточных вод (далее – вода) методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии с генерацией гидридов.

1.2 Диапазон измерения массовой доли мышьяка в пробах почв и донных отложений составляет от 0,5 до 120 мг/кг, в пробах биологического материала – от 0,25 до 10 мг/кг. Диапазон измерения массовой концентрации мышьяка в пробах воды – от 0,25 до 50 мкг/дм$^3$.

Примечание – Верхний предел измерения массовой доли (массовой концентрации) мышьяка может быть увеличен путем уменьшения аликвоты пробы для анализа или разбавления пробы.

1.3 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, выполняющих измерения в области мониторинга загрязнения окружающей среды.

## 2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.004–91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.019–79 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009–83 ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021–75 ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 17.1.5.01–80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ 17.4.3.01–83 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 17.4.4.02–84 Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа

ГОСТ 8756.0–70 Продукты пищевые консервированные. Отбор проб и подготовка их к испытанию

ГОСТ 31339–2006 Рыба, нерыбные объекты и продукция из них. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ Р 51592–2000 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Использование значений точности на практике

РД 52.10.243–92 Руководство по химическому анализу морских вод

МИ 2335–2003 Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

ISO 5667–14:1998 Качество воды. Отбор проб. Часть 14. Руководство по обеспечению качества при отборе проб природных вод и обращение с ними

Примечание – Ссылки на остальные нормативные и технические документы приведены в разделе 5.

## 3 Термины и определения

В настоящем руководящем документе применены следующие термины с соответствующими определениями:

**3.1 промежуточный градуировочный раствор:** Раствор с известной массовой концентрацией мышьяка, который используется для приготовления градуировочного раствора.

**3.2 градуировочный раствор:** Раствор с известной массовой концентрацией мышьяка, который используется для приготовления рабочих градуировочных растворов.

**3.3 рабочий градуировочный раствор:** Раствор с известной массовой концентрацией мышьяка, который используется для построения градуировочной характеристики.

**3.4 проба:** Часть почвы, донных отложений, биологического материала или воды, отобранная для анализа и отражающая их химический состав.

**3.5 холостая проба:** Проба, проходящая все стадии анализа, что и реальная рабочая проба, но не содержащая определяемый элемент.

## 4 Приписанные характеристики погрешности измерений

Погрешность измерения массовой доли мышьяка в пробах почв, донных отложений, биологического материала и массовой концентрации мышьяка в воде соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1.

Таблица 1

| Наименование объекта исследования | Диапазон измерений | Единица измерения | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r$, % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R$, % | Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, % (P=0,95) |
|---|---|---|---|---|---|
| Почва, донные отложения | От 0,50 до 120 включ. | мг/кг | 10 | 14 | 28 |
| Биологический материал | От 0,25 до 10 включ. | | | | |
| Вода | От 0,25 до 50 включ. | мкг/дм$^3$ | | | |

## 5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, устройства, материалы и реактивы

5.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, устройства, материалы:

– пламенный атомно-абсорбционный спектрофотометр с дейтериевой коррекцией фона (далее – пламенный спектрофотометр) типа Перкин Элмер В 3030;

– ртутьгидридная система MHS-15 с комплектом реакционных сосудов, максимальное давление газа носителя (аргона) – 250 кПа;

– спектральная безэлектродная лампа для определения мышьяка, EDL, максимальный ток 400 мА;

– ацетилен растворенный технический по ГОСТ 5457–75;

– компрессор воздушный любого типа, обеспечивающий расход воздуха от 10 до 20 $дм^3$/мин;

– весы лабораторные по ГОСТ 24104–2001, среднего (III) класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 200 г;

– государственный стандартный образец (ГСО) состава раствора ионов мышьяка с массовой концентрацией ионов мышьяка (III) 0,100 мг/$см^3$ ГСО 7344–96;

– государственный стандартный образец состава чернозема типичного ГСО 2507–83, ГСО 2508–83, ГСО 2509–83;

– холодильник бытовой, обеспечивающий температурные режимы от минус 18 ºС до плюс 4 ºС;

– аквадистиллятор ДЭ-4-2 ТУ–16–10721–79;

– аппарат для получения бидистиллированной воды типа БД – 2;

– пробоотборник донных отложений, изготовленный в соответствии с требованиями ГОСТ 17.1.5.01–80;

– плитка электрическая с закрытой спиралью мощностью не менее 1,2 кВт;

– баня комбинированная лабораторная БКЛ мощностью (600±30) Вт;

– колбы мерные по ГОСТ 1770–74, исполнения 2, 2-го класса точности, вместимостью 25 $см^3$ – 3 шт., 50 $см^3$ – 50 шт., 100 $см^3$ – 5 шт., 1000 $см^3$ – 5 шт.;

– одноканальные пипетки переменного объема вместимостью от 0,2 до 1,0 $см^3$ с погрешностью дозирования не более 2 % фирмы Eppendorf, 2 шт.;

– полипропиленовые наконечники к пипеткам Eppendorf вместимостью от 0,2 до 1,0 $см^3$;

– одноканальные пипетки переменного объема вместимостью от 1,0 до 5,0 $см^3$ с погрешностью дозирования не более 0,6 % фирмы LAB $MATE^+$;

– полипропиленовые наконечники к пипеткам LAB $MATE^+$ вместимостью 5,0 $см^3$;

– пипет-дозатор П1 с переменным объемом от 0,1 до 1,0 $см^3$ по ТУ 64–1–3329–81;

– пробирки градуированные по ГОСТ 1770–74, исполнения 2, вместимостью 10 $см^3$ – 50 шт.;

– колбы по ГОСТ 25336–82 типа Кн, исполнения 1, из термического и химически стойкого стекла, номинальной вместимостью 50 $см^3$ – 50 шт., 100 $см^3$ – 3 шт.;

– флаконы и банки цилиндрические полиэтиленовые с навинчивающимися крышками для хранения проб и реактивов по ТУ 6–19–45–74 вместимостью 50 $см^3$ – 100 шт., 100 $см^3$ – 10 шт.;

– воронки по ГОСТ 19908–90 с наружным диаметром 45 мм – 50 шт.;

– цилиндры мерные по ГОСТ 1770–74, исполнения 1, вместимостью 25 $см^3$ – 2 шт., 50 $см^3$ – 2 шт.;

– стаканы по ГОСТ 25336–82 типа В, исполнения 1, из термического и химически стойкого стекла номинальной емкостью 200 $см^3$ – 2 шт., 500 $см^3$ – 2 шт.;

– фильтры мембранные по ТУ 6–55–221–1–29–89 «Владипор МФАС-ОС-2» диаметром пор 0,45 мкм;

– фильтры обеззоленные «белая лента» по ТУ 2642–001–42624157–98.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования с характеристиками, обеспечивающими погрешность измерения, указанную в разделе 4.

5.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы:

– кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125–84;

– кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261–77;

– кислота хлорная по МРТУ 6–09–6604–70, х. ч.;

– кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262–78;

– вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

– вода бидистиллированная;

– натрий молибденово-кислый 2-водный по ГОСТ 10931–74, ч. д. а.;

– натрия борогидрид по ТУ 1–92–162–90;

– натрия гидроокись по ГОСТ 4328–77, х. ч.;

– калий йодистый по ГОСТ 4232–74, х. ч.;

– сода кальцинированная техническая по ГОСТ 5100–85.

Примечание – Допускается использование других реактивов, в том числе импортных, с квалификацией, не ниже указанной в 5.2.

## 6 Метод измерений

Измерения массовой доли (массовой концентрации) мышьяка в пробах выполняют методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии с генерацией гидридов, который предусматривает следующие этапы:

– перевод мышьяка в раствор смесью серной и хлорной кислот;

– химическое восстановление различных форм мышьяка, содержащихся в растворе под действием восстановителя (борогидрид натрия) до арсина мышьяка;

– измерение массы мышьяка атомно-абсорбционным методом по величине атомного поглощения на длине волны 193,7 нм;

– расчет массовой доли (массовой концентрации) мышьяка в пробах.

## 7 Требования безопасности и охраны окружающей среды

7.1 При проведении измерений следует соблюдать требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007 и правилами [1].

7.2 Помещение, в котором проводятся измерения, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией согласно ГОСТ 12.4.021, соответствовать требованиям пожарной безопасности согласно ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения согласно ГОСТ 12.4.009.

7.3 Безопасность при работе с электроприборами должна обеспечиваться согласно ГОСТ 12.1.019.

7.4 При работе с кислотами руки должны быть защищены перчатками, глаза – защитными очками.

7.5 Хлорную кислоту следует хранить в стеклянных бутылях со стеклянными пробками вдали от органических материалов. Разлитую хлорную кислоту необходимо сразу разбавить водой и вытереть шерстяной (не хлопчатобумажной) тряпкой. Фильтры, которые использовали для фильтрования растворов хлорной кислоты, необходимо тщательно промыть водой. Нельзя допускать контакт паров хлорной кислоты с органическими материалами, такими как резиновые пробки, а также не следует нагревать с хлорной кислотой органические соединения, которые в ней не растворяются, поскольку накапливающиеся продукты разложения могут взрываться.

7.6 Отработанные растворы кислот сливают в канализацию после нейтрализации содой. Для этого отработанные растворы кислот разбавляют в 2–3 раза водопроводной водой и добавляют небольшими порциями кальцинированную соду до нейтральной реакции среды (pH=7).

## 8 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица (инженер, техник или лаборант со средним специальным образованием), прошедшие соответствующую подготовку, имеющие навыки работы в химической лаборатории и изучившие руководство по эксплуатации пламенного спектрофотометра и ртутьгидридной системы MHS-15.

## 9 Условия измерений

При проведении измерений должны соблюдаться следующие условия:

– температура окружающего воздуха, ºС .....20 ± 5

– атмосферное давление, кПа (мм рт.ст.).....от 90 до 104 (от 700 до 790)

– относительная влажность окружающего воздуха, %.....от 30 до 80

– напряжение питающей сети переменного тока, В.....220 ± 20

– частота питающей сети, Гц.....50 ± 1

## 10 Подготовка к выполнению измерений

### 10.1 Подготовка посуды для отбора и хранения проб и рабочих растворов

10.1.1 Для отбора и хранения проб должна использоваться посуда из пластика или стекла.

10.1.2 Посуду для отбора и хранения проб и рабочих растворов следует готовить следующим образом:

– тщательно вымыть водопроводной водой с моющими средствами;

– замочить не менее чем на 1 ч в горячей, разбавленной (1:3) соляной кислоте;

– тщательно вымыть водопроводной водой;

– промыть разбавленной (1:3) азотной кислотой;

– 3 или 4 раза ополоснуть дистиллированной водой;

– тщательно промыть бидистиллированной водой;

– посуду для отбора проб просушить на воздухе.

10.1.3 Подготовленную согласно 10.1.2 посуду следует закрыть пробками и хранить в полиэтиленовых банках или пакетах.

### 10.2 Отбор, упаковка, консервация, транспортирование и хранение проб

10.2.1 Отбор, упаковку, транспортирование и хранение проб почвы следует проводить в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01 и ГОСТ 17.4.4.02.

Отбор, консервацию и хранение проб донных отложений следует проводить в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01.

Отобранные пробы следует высушить на воздухе или выморозить до воздушно-сухого состояния, тщательно перемешать, отобрать усредненную пробу массой 50 г, растереть ее в ступке и просеять через сито размером ячейки 1 мм.

10.2.2 Отбор, консервацию и хранение проб вод следует проводить в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 17.1.5.04, ГОСТ Р 51592, РД 52.10.243, ISO 5667.

Пробы воды после отбора фильтруют через мембранные фильтры 0,45 мкм, консервируют концентрированной соляной кислотой из расчета 3 $см^3$ на каждые 100 $см^3$ воды и хранят не более 1 мес.

10.2.3 Отбор, консервацию и хранение проб биологического материала следует проводить в соответствии с ГОСТ 31339 и ГОСТ 8756.0.

### 10.3 Приготовление растворов и реактивов

10.3.1 Раствор азотной кислоты (1:3) готовят путем разбавления 330 $см^3$ концентрированной азотной кислоты до 1000 $см^3$ бидистиллированной водой.

10.3.2 Раствор соляной кислоты (1:3) готовят путем разбавления 330 $см^3$ концентрированной соляной кислоты до 1000 $см^3$ бидистиллированной водой.

10.3.3 Раствор соляной кислоты 1,5 %-ный готовят путем разбавления 33,9 $см^3$ концентрированной соляной кислоты до 1000 $см^3$ бидистиллированной водой.

10.3.4 Раствор натрия молибденово-кислого 5 %-ный готовят путем растворения 5,8 г натрия молибденово-кислого 2-водного в 100 $см^3$ бидистиллированной воды.

10.3.5 Смесь серной и хлорной кислот (3:4) готовят перед разложением проб. В термостойкую колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 40 $см^3$ концентрированной хлорной кислоты и осторожно добавляют 30 $см^3$ концентрированной серной кислоты.

10.3.6 Раствор гидроокиси натрия 10 %-ный готовят путем растворения 100 г гидроокиси натрия в 1000 $см^3$ бидистиллированной воды.

10.3.7 Раствор натрия борогидрида 1 %-ный готовят путем растворения 1 г борогидрида натрия в 100 $см^3$ 10 %-ного раствора гидроокиси натрия. Раствор борогидрида натрия готовится непосредственно перед началом работы.

10.3.8 Раствор калия йодистого 20 %-ный готовят путем растворения 20 г калия йодистого в 100 $см^3$ бидистиллированной воды. Раствор хранят в темном месте не более 7 суток.

10.3.9 Промежуточный градуировочный раствор мышьяка с массовой концентрацией 1000 $мкг/дм^3$ готовят из ГСО с массовой концентрацией 100 $мг/дм^3$ путем разбавления его в 100 раз соляной кислотой 1,5 %-ной. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят примерно 10 $см^3$ соляной кислоты 1,5 %-ной, 1 $см^3$ ГСО, доводят объем до метки соляной кислотой 1,5 %-ной и переносят в полиэтиленовую банку. Полученный раствор следует хранить не более 6 месяцев.

10.3.10 Градуировочный раствор мышьяка с массовой концентрацией 100 $мкг/дм^3$ готовят разбавлением промежуточного градуировочного раствора. Для этого в мерную колбу объемом 25 $см^3$ вносят примерно 10 $см^3$ соляной кислоты 1,5 %-ной, 2,5 $см^3$ промежуточного градуировочного раствора мышьяка с массовой концентрацией 1000 $мкг/дм^3$ и доводят до метки раствором соляной кислоты 1,5 %-ной. Градуировочный раствор следует хранить не более 1 суток.

10.3.11 Градуировочный раствор мышьяка с массовой концентрацией 20 $мкг/дм^3$ готовят разбавлением промежуточного градуировочного раствора. Для этого в мерную колбу объемом 50 $см^3$ вносят примерно 10 $см^3$ соляной кислоты 1,5 %-ной, 1,0 $см^3$ промежуточного градуировочного раствора мышьяка с массовой концентрацией 1000 $мкг/дм^3$ и доводят до метки раствором соляной кислоты 0,01 N. Градуировочный раствор следует хранить не более 1 суток.

10.3.12 Для приготовления рабочих градуировочных растворов для определения массовой доли мышьяка в почве, донных отложениях и биологическом материале в пять реакционных сосудов вносят последовательно 0,25 и 0,75 $см^3$ (что соответствует 0,005 и 0,015 мкг мышьяка) градуировочного раствора с массовой концентрацией 20 мкг/$дм^3$ и 0,30; 0,45 и 0,60 $см^3$ (что соответствует 0,030; 0,045 и 0,060 мкг мышьяка) градуировочного раствора с массовой концентрацией 100 мкг/$дм^3$ и добавляют в каждый реакционный сосуд по 20 $см^3$ раствора соляной кислоты 1,5 %-ного.

10.3.13 Для приготовления рабочих градуировочных растворов для определения массовой концентрации мышьяка в воде в реакционные сосуды вносят последовательно 0,25 и 0,75 $см^3$ (что соответствует 0,005 и 0,015 мкг мышьяка) градуировочного раствора с массовой концентрацией 20 мкг/$дм^3$ и 0,30; 0,45 и 0,60 $см^3$ (что соответствует 0,030; 0,045 и 0,060 мкг мышьяка) градуировочного раствора с массовой концентрацией 100 мкг/$дм^3$ и добавляют в каждый реакционный сосуд 20 $см^3$ бидистиллированной воды, 2 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, 1 $см^3$ раствора йодистого калия 20 %-ного и оставляют на 3 часа.

### 10.4 Подготовка проб к анализу

#### 10.4.1 Подготовка проб почвы и донных отложений к анализу

10.4.1.1 Навеску пробы массой (0,15 ± 0,05) г переносят в коническую колбу вместимостью 50 $см^3$, добавляют 3 $см^3$ раствора натрия молибденово-кислого 5 %-ного, 1,5 $см^3$ смеси серной и хлорной кислот (3:4), помещают на песочную баню, нагревают 20 мин при температуре 100 °С, повышают температуру до 160 °С и нагревают до выпадения белого или зеленоватого осадка и появления белых паров. При образовании обугленных частиц прибавляют 5–10 капель азотной кислоты

концентрированной и вновь нагревают. Добавляют 25 $см^3$ бидистиллированной воды, нагревают до кипения, охлаждают, фильтруют в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и доводят до метки бидистиллированной водой.

Аликвоту пробы объемом от 0,25 до 3 $см^3$ (в зависимости от ожидаемой массовой концентрации мышьяка в пробе) переносят в реакционный сосуд и доводят до 20 $см^3$ раствором соляной кислоты 1,5 %-ным.

10.4.1.2 Одновременно с пробами почв и донных отложений проводят подготовку к анализу холостой пробы. Для этого в коническую колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят 3 $см^3$ раствора натрия молибденово-кислого 5 %-ного, 1,5 $см^3$ смеси серной и хлорной кислот (3:4) и нагревают на песочной бане вместе с пробами. Затем добавляют 25 $см^3$ бидистиллированной воды, нагревают до кипения, охлаждают, фильтруют в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и доводят до метки бидистиллированной водой.

Аликвоту холостой пробы того же объема, что и аликвота пробы, переносят в реакционный сосуд и доводят до 20 $см^3$ раствором соляной кислоты 1,5 %-ным.

### 10.4.2 Подготовка проб биологического материала к анализу

10.4.2.1 Навеску сухой пробы массой (0,15 ± 0,05) или (0,7±0,3) г пробы с естественной влажностью переносят в коническую колбу вместимостью 50 $см^3$, добавляют 3 $см^3$ раствора натрия молибденово-кислого 5 %-ного, перемешивают круговыми движениями, приливают 6 $см^3$ смеси серной и хлорной кислот (3:4) и оставляют на ночь. На следующий день пробу помещают на песочную баню, нагревают 20 мин при температуре 100 °С, повышают температуру до 160 °С и нагревают до появления белых паров и осветления раствора. При образовании обугленных частиц прибавляют 5–10 капель азотной кислоты концентрированной и вновь нагревают. Добавляют

25 $см^3$ бидистиллированной воды, нагревают до кипения, охлаждают, фильтруют в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и доводят до метки в колбе бидистиллированной водой.

Аликвоту пробы объемом от 0,25 до 3 $см^3$ (в зависимости от массовой концентрации мышьяка в пробе) переносят в реакционный сосуд и доводят до 20 $см^3$ раствором соляной кислоты 1,5 %-ным.

10.4.2.2 Одновременно с пробами почв и донных отложений проводят подготовку к анализу холостой пробы. Для этого в коническую колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят 3 $см^3$ раствора натрия молибденово-кислого 5 %-ного, 6 $см^3$ смеси серной и хлорной кислот (3:4) и нагревают на песочной бане вместе с пробами. Затем добавляют 25 $см^3$ бидистиллированной воды, нагревают до кипения, охлаждают, фильтруют в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и доводят до метки бидистиллированной водой.

Аликвоту холостой пробы того же объема, что и аликвота пробы, переносят в реакционный сосуд и доводят до 20 $см^3$ раствором соляной кислоты 1,5 %-ным.

### 10.4.3 Подготовка проб воды к анализу

10.4.3.1 Аликвоту пробы воды объемом 20 $см^3$ переносят в реакционный сосуд, добавляют 2 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и 1 $см^3$ раствора калия йодистого 20 %-ного. Анализ пробы проводят через 3 часа.

При массовой концентрации мышьяка в воде более 2,5 $мкг/дм^3$ пробу разбавляют в 2 раза бидистиллированной водой. Из разбавленного образца аликвоту воды объемом 20 $см^3$ переносят в реакционный сосуд, добавляют 2 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, 1 $см^3$ раствора калия йодистого 20 %-ного и через 3 ч анализируют. Если массовая концентрация мышьяка в воде вновь превышает 2,5 $мкг/дм^3$, то процедуру разбавления повторяют.

10.4.3.2 Одновременно с пробами воды проводят подготовку к анализу холостой пробы. Для этого 20 $см^3$ бидистиллированной воды переносят в

реакционный сосуд, добавляют 2 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и 1 $см^3$ раствора калия йодистого 20 %-ного. Анализ пробы проводят через 3 часа.

### 10.5 Подготовка спектрофотометра к работе

Ртутьгидридную систему MHS-15 подключают к пламенному спектрофотометру в соответствии с руководством по эксплуатации. Измерения проводят при следующих условиях:

– длина волны, нм.....193,7

– оптическая щель, нм.....0,7

### 10.6 Установление градуировочной характеристики

Установление градуировочной характеристики следует проводить перед каждой серией измерений в следующей последовательности:

– готовят рабочие градуировочные растворы согласно 10.3.12 при анализе почв, донных отложений и биологического материала или согласно 10.3.13 при анализе воды;

– подсоединяют реакционный сосуд с градуировочным раствором и сосуд с борогидридом натрия 1 %-ным к ртутьгидридной системе MHS-15 и проводят измерения в соответствии с руководством по эксплуатации;

– градуировочные зависимости строят графически в координатах: по оси абсцисс – масса мышьяка, по оси ординат – величина аналитического сигнала.

## 11 Выполнение измерений

11.1 Подсоединяют реакционный сосуд с аликвотой пробы, подготовленной в соответствии с 10.4.1 – 10.4.3, и сосуд с борогидридом натрия 1 %-ным к ртутьгидридной системе MHS-15 и проводят измерения в соответствии с руководством по эксплуатации.

11.2 Снимают показания спектрофотометра и заносят в рабочий журнал, форма которого приведена в приложении А. Измерение проводят не менее двух раз.

11.3 Если измеренная масса мышьяка превышает максимальную массу на установленной градуировочной зависимости (или ниже минимальной массы на установленной градуировочной зависимости), то уменьшают (увеличивают) объем внесенной в реакционный сосуд аликвоты пробы.

11.4 После измерения 10 проб проводят проверку стабильности градуировочной характеристики по градуировочному раствору, содержащему 0,030 мкг мышьяка (10.3.12 и 10.3.13). Если полученный результат отличается от величины, полученной при градуировке более чем на 10 %, то проводят повторную градуировку.

## 12 Проверка приемлемости результатов параллельных измерений

12.1 Результатом измерений массовой концентрации мышьяка $\overline{C}$, (мкг/дм$^3$), является среднее арифметическое двух результатов параллельных определений

$$\overline{C} = \frac{C_1 + C_2}{2}, \qquad (1)$$

где $C_1, C_2$ – результаты параллельных определений массовой концентрации мышьяка, мкг/дм$^3$, рассчитанные по формуле

$$C_i = \frac{M_i}{V_{ал}}, \qquad (2)$$

где $C_i$ – массовая концентрация $i$-го измерения мышьяка в пробе ($i$=2), мкг/дм$^3$;

$M_i$ – результаты измерений массы мышьяка, мкг;

$V_{ал}$ – объем аликвоты пробы, взятой на анализ, дм$^3$.

12.2 Результаты двух параллельных определений массовой концентрации мышьяка признаются приемлемыми, если выполняется условие

$$\frac{2|C_1 - C_2| \cdot 100}{C_1 + C_2} \le r, \quad (3)$$

где $r$ = 28 % – предел повторяемости при измерении массовой концентрации мышьяка.

12.3 Если условие (3) не выполняется, то измерение проводят еще один раз. Результатом измерений является среднее арифметическое значение результатов трех параллельных

$$\overline{C} = \frac{C_1 + C_2 + C_3}{3}, \quad (4)$$

где $C_3$ – результат третьего параллельного определения, мкг/дм$^3$.

12.4 Результаты трех параллельных определений массовой концентрации мышьяка признаются приемлемыми, если выполняется условие

$$\frac{3\ |C_{max} - C_{min}| 100}{C_1 + C_2 + C_3} \le CR_{0,95}(3), \quad (5)$$

где $C_{max}, C_{min}$ – максимальное и минимальное значения из трех полученных результатов параллельных определений, мкг/дм$^3$;

$CR_{0,95}(3)$ = 3,3·$\sigma_r$ = 3,3·10 % = 33 % – критический диапазон для уровня вероятности P=0,95 и n=3 (согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6, разделы 4,5).

12.5 Если условие (5) не выполняется, то выясняют причины, устраняют их и повторяют измерения в соответствии с разделом 11.

## 13 Вычисление результатов измерений

13.1 Массовую долю мышьяка в пробах почв, донных отложений и биологического материала $X$, мкг/г (мг/кг), рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(\overline{C} - \overline{C}_x) \cdot V}{m}, \quad (6)$$

где $\overline{C}$ – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации мышьяка в пробе, признанных приемлемыми (раздел 12), мкг/дм$^3$;

$\overline{C}_x$ – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации мышьяка в холостой пробе, признанных приемлемыми (раздел 12), мкг/дм$^3$;

$V$ – объем раствора, полученный после разложения пробы (10.4.1, 10.4.2), дм$^3$;

$m$ – масса пробы, взятая на анализ, г.

13.2 Массовую концентрацию мышьяка в пробах воды $A$, мкг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$A = \overline{C} - \overline{C}_x, \quad (7)$$

где $\overline{C}$ – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации мышьяка в пробе, признанных приемлемыми (раздел 12), мкг/дм$^3$;

$\overline{C}_x$ – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации мышьяка в холостой пробе, признанных приемлемыми (раздел 12), мкг/дм$^3$.

## 14 Оформление результатов измерений

14.1 Результат измерений проб почвы, донных отложений и биологического материала представляют в виде

$$X \pm \Delta_\Lambda, \quad (8)$$

где $X$ – массовая доля мышьяка в пробе, мг/кг;

$\pm\Delta_\Lambda$ – границы, в которых находится погрешность результата измерений, полученного в данной лаборатории при реализации методики, рассчитанная с учетом внутрилабораторной прецизионности и обеспечиваемая процедурами внутрилабораторного контроля, мг/кг.

Допускается показатели качества результатов измерений при внедрении настоящего руководящего документа устанавливать расчетным способом на основе выражения

$$\Delta_{\text{л}} = \frac{0{,}84 \cdot \delta \cdot X}{100}, \quad (9)$$

где $\delta$ – показатель точности методики, % (см. таблицу 1).

14.2 Результат анализа проб воды представляют в виде:

$$A \pm \Delta_{\text{л}}, \quad (10)$$

где $A$ – массовая концентрация мышьяка в пробе, мкг/дм$^3$;

$\pm\Delta_{\text{л}}$ – границы, в которых находится погрешность результата измерений, полученного в данной лаборатории при реализации методики анализа, рассчитанная с учетом внутрилабораторной прецизионности и обеспечиваемая процедурами внутрилабораторного контроля, мкг/дм$^3$.

Допускается показатели качества результатов измерений при внедрении настоящего руководящего документа устанавливать расчетным способом на основе выражения

$$\Delta_{\text{л}} = \frac{0{,}84 \cdot \delta \cdot A}{100}, \quad (11)$$

где $\delta$ – показатель точности методики, % (см. таблицу 1).

14.3 Если массовая доля (массовая концентрация) мышьяка в пробе ниже нижней границы диапазона измерений, то производят следующую запись: «Массовая доля (массовая концентрация) мышьяка менее (указать значение нижней границы диапазона) мг/кг (мкг/дм$^3$)».

## 15 Внутренний контроль качества результатов измерений

### 15.1 Внутренний контроль качества результатов измерений

15.1.1 Внутренний контроль качества результатов измерений в лаборатории предусматривает:

– проверку приемлемости результатов параллельных измерений согласно разделу 12;

– оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля (ОК);

– оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок (согласно МИ 2335).

## 15.2 Оперативный контроль процедуры измерений проб почв и донных отложений с использованием ОК

15.2.1 Для контроля погрешности с применением ОК результат контрольного измерения аттестованной характеристики ОК сравнивают с его аттестованным значением.

Результат контрольной процедуры $K_k$, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$K_k = X - B, \quad (12)$$

где $X$ – измеренное значение массовой доли мышьяка в ОК, мг/кг;

$B$ – аттестованное значение массовой доли мышьяка в ОК, мг/кг.

15.2.2 Норматив контроля $K$, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_k, \quad (13)$$

где $\Delta_k$ – характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая аттестованному значению ОК.

15.2.3 Проводят сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля. Процедуру измерений признают удовлетворительной, если результаты контрольной процедуры удовлетворяют условию

$$|K_k| \le K. \quad (14)$$

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

15.2.4 Результаты контрольной процедуры для контроля погрешности с применением ОК заносят в рабочий журнал регистрации результатов оперативного контроля погрешности, форма которого приведена в приложении Б.

15.2.5 Анализ ОК выполняют одновременно с пробами почв и донных отложений в полном соответствии с разделом 11.

### 15.3 Оперативный контроль процедуры измерений проб почв, донных отложений и биологического материала с использованием метода добавок

15.3.1 Для контроля погрешности с использованием метода добавок получают результаты контрольных измерений массовой доли мышьяка в рабочей пробе $X$ и в рабочей пробе с внесенной известной добавкой $X'$.

15.3.2 Результат контрольной процедуры $K_k$, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$K_k = X' - X - Д, \quad (15)$$

где $Д$ – добавка мышьяка, мг/кг.

Норматив контроля $K$, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,X'} + \Delta^2_{л,X}}, \quad (16)$$

где $\Delta_{л,X'}$ ($\Delta_{л,X}$) – характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая массовой доле мышьяка в пробе с добавкой (рабочей пробе соответственно), мг/кг.

15.3.3 Проводят сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля. Если результаты контрольной процедуры удовлетворяют условию

$$|K_k| \le K, \quad (17)$$

то процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (17) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (17) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

15.3.4 Результаты оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода добавки заносят в рабочий журнал регистрации результатов оперативного контроля погрешности, форма которого приведена в приложении В.

## 15.4 Оперативный контроль процедуры измерений проб воды с использованием метода добавок

15.4.1 Для контроля погрешности с использованием метода добавок получают результаты контрольных измерений массовой концентрации мышьяка в рабочей пробе $A$ и в рабочей пробе с внесенной известной добавкой $A'$.

15.4.2 Результат контрольной процедуры $K_k$, мкг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$K_k = A' - A - D, \qquad (18)$$

где $D$ – добавка мышьяка, мкг/дм$^3$;

Норматив контроля $K$, мкг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,A'} + \Delta^2_{л,A}}, \qquad (19)$$

где $\Delta_{л,A'}$ ($\Delta_{л,A}$) – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая массовой доле мышьяка в пробе с добавкой (рабочей пробе соответственно), мкг/дм$^3$;

15.4.3 Проводят сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля. Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \le K, \qquad (20)$$

то процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (20) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (20) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

15.4.4 Результаты оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода добавки заносят в рабочий журнал регистрации результатов оперативного контроля погрешности, форма которого приведена в приложении Г.

## Приложение А
## (рекомендуемое)

## Форма рабочего журнала регистрации результатов измерений массовой доли мышьяка

Проект:
Объект исследования:
Дата проведения измерений:

| Шифр пробы | Объем аликвоты пробы, $V_{ал}$, дм$^3$ | Масса мышьяка, мкг | | | Массовая доля мышьяка, мг/кг | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $M_1$ | $M_2$ | $M_3$ | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ |
| Холостая проба № 1 | | | | | | | |
| ОК № 1 | | | | | | | |
| Проба № 1 | | | | | | | |
| Проба № 2 | | | | | | | |
| Проба … | | | | | | | |
| Проба № 20 | | | | | | | |
| Холостая проба № 2 | | | | | | | |
| ОК № 2 | | | | | | | |
| Проба № 21 | | | | | | | |
| Проба № 22 | | | | | | | |
| Проба № 23 | | | | | | | |
| Проба ….. | | | | | | | |
| Проба …. | | | | | | | |

Оператор _____ _____
подпись расшифровка подписи

## Приложение Б
## (рекомендуемое)

## Форма рабочего журнала регистрации результатов оперативного контроля погрешности с использованием образцов для контроля

Проект:
Объект исследования:
Дата проведения измерений:

| Наименование ОК | Аттестованное значение мышьяка в ОК $B$, мг/кг | Результат контрольного измерения мышьяка $X$, мг/кг | Результат контрольной процедуры $K_k$, мг/кг | Норматив контроля $K$, мг/кг |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

Оператор _____ _____
подпись расшифровка подписи

## Приложение В
## (рекомендуемое)

## Форма рабочего журнала регистрации результатов оперативного контроля погрешности при анализе проб почв, донных отложений и биологического материала методом добавок

Проект:
Объект исследования:
Добавка:
Дата проведения измерений:

| Шифр пробы | Массовая доля мышьяка в пробе, мг/кг | | Результат контрольной процедуры $K_k$, мг/кг | Норматив контроля $K$, мг/кг |
|---|---|---|---|---|
| | рабочей $X$ | рабочей с добавкой $X'$ | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

Оператор _____ _____
подпись расшифровка подписи

## Приложение Г
## (рекомендуемое)

## Форма рабочего журнала регистрации результатов оперативного контроля погрешности при анализе проб воды методом добавок

Проект:
Объект исследования:
Добавка:
Дата проведения измерений:

| Шифр пробы | Массовая концентрация мышьяка в пробе, мкг/дм$^3$ | | Результат контрольной процедуры $K_k$, мкг/дм$^3$ | Норматив контроля $K$, мкг/дм$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| | рабочей $A$ | рабочей с добавкой $A'$ | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

Оператор _____ _____
подпись расшифровка подписи

## Библиография

[1] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. – Л.: Гидрометеоиздат, 1983.

Ключевые слова: мышьяк, проба, почва, донные отложения, биологический материал, методика выполнения измерений, метод атомно-абсорбционной спектрометрии

## Лист регистрации изменений

| Номер изменения | Номер страницы | | | | Номер документа (ОРН) | Подпись | Дата | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | измененной | замененной | новой | аннулированной | | | внесения изменения | введения изменения |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

**Государственное учреждение**

**«Научно-производственное объединение «Тайфун» (ГУ «НПО «Тайфун»)**

249038, г. Обнинск Калужской обл., ул. Победы, 4

Телефон: (48439) 7-15-02 факс (48439) 4-09-10, 6-38-43

# СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации МВИ № 18.4 – 2009

Методика выполнения измерений *массовой доли мышьяка в пробах почвы, донных отложений, биологического материала и воды,* разработанная *ГУ «НПО «Тайфун»* и регламентированная в *РД 52.18.721–2009 «Мышьяк в пробах почвы, донных отложений, биологического материала и воды. Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии с генерацией гидридов»,* аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов экспериментальных исследований.

1 В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

Т а б л и ц а 1 – Характеристика объекта анализа, показатели качества методики

| Объект анализа | | | Показатель качества (количественная характеристика), % | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Наименование объекта | Диапазон измерений, единица измерений | Определяемый компонент | Повторяемость (среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r$, % | Воспроизводимость (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R$, % | Точность (границы) в которых находится погрешность методики) $\pm\delta$, % (P=0,95) |
| Почва, донные отложения | От 0,50 до 120 включ. | Мышьяк | 10 | 14 | 28 |
| Биологический материал | От 0,25 до 10 включ. | | | | |
| Вода | От 0,25 до 50 включ. | | | | |

Т а б л и ц а 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при Р=0,95

| Объект анализа | | | Показатель качества (количественная характеристика), % | |
|---|---|---|---|---|
| Наименование объекта | Диапазон измерений, единица измерений | Определяемый компонент | Предел повторяемости для n результатов параллельных определений, установленных методикой $r_n$ | Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R |
| Почва, донные отложения | От 0,50 до 120 включ. | Мышьяк | 10 | 14 |
| Биологический материал | От 0,25 до 10 включ. | | | |
| Вода | От 0,25 до 50 включ. | | | |

2 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 внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.18.721–2009.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

3 Дата выдачи свидетельства 12 августа 2009 года.

Генеральный директор В.М. Шершаков

Главный метролог А.Ф. Ковалев

gost.e-ecolog.ru

Подписано к печати 28.04.2010. Формат 60х84/16.
Печ. л. 2,3. Тираж 70 экз. Заказ № 11.

Отпечатано в ГУ «ВНИИГМИ-МЦД», г. Обнинск, ул. Королева, 6