МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.535–2019

МАССОВАЯ ДОЛЯ КАДМИЯ, КОБАЛЬТА, СВИНЦА И ХРОМА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Методика измерений атомно-абсорбционным методом с использованием микроволновой обработки проб

Ростов-на-Дону
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.А. Андреев, канд. хим. наук (руководитель разработки), Т.В. Князева, канд. хим. наук (ответственный исполнитель), Л.В. Боева, канд. хим. наук, В.О. Евтухова

3 СОГЛАСОВАН с федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 04.02.2019 и Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 28.03.2019

4 УТВЕРЖДЕН Руководителем Росгидромета 28.03.2019

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 25.06.2019 № 296

5 МЕТОДИКА АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ»
Свидетельство об аттестации методики измерений № 535.RA.RU.311345–2017 от 14.12.2017 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 12.04.2019 за номером РД 52.24.535–2019

7 ВВЕДЁН ВПЕРВЫЕ

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2029 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2019
Право тиражирования и реализации принадлежит ФГБУ «ГХИ»

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 5
5 Метод измерений 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6
7 Требования к квалификации операторов 7
8 Требования к условиям измерений 7
9 Подготовка к выполнению измерений 7
9.1 Отбор и хранение проб 7
9.2 Приготовление растворов и реактивов 8
9.3 Приготовление градуировочных растворов 10
9.4 Приготовление градуировочных образцов 11
9.5 Подготовка атомно-абсорбционного спектрофотометра 14
9.6 Установление градуировочных зависимостей 15
10 Порядок выполнения измерений 17
10.1 Подготовка и минерализация донных отложений 17
10.2 Определение влажности донных отложений 19
10.3 Порядок выполнения измерений 19
11 Обработка результатов измерений 22
12 Оформление результатов измерений 23
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 24
13.1 Общие положения 24
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 24
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 25
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 26

Введение

Донные отложения водных объектов со временем накапливают органические и неорганические вещества, в том числе, соединения тяжелых металлов, которые участвуя в седиментационных и физико-химических процессах, перераспределяются среди компонентов водной экосистемы и могут переходить в водную среду, вызывая ее вторичное загрязнение.

Кадмий, кобальт и свинец являются, в отличие от хрома, малораспространенными и рассеянными элементами земной коры, но все эти металлы входят в состав большого количества разнообразных руд и минералов, из которых попадают в водоемы вследствие природных процессов, сопровождающихся их растворением. Кадмий, кобальт, свинец и хром широко применяются в технике и промышленности, поэтому основные источники поступления этих металлов в водную толщу, а затем и в донные отложения, носят преимущественно антропогенный характер. Это твердые отходы, атмосферные выбросы и сточные воды горнодобывающих, металлургических и металлообрабатывающих предприятий, объектов коммунального и сельского хозяйства. Соединения свинца и хрома – постоянные компоненты атмосферы и гидросферы, продукты сгорания нефти, угля, торфа, моторного топлива и бензина, промышленных и городских отходов.

Процесс накопления и токсическое действие тяжелых металлов в донных отложениях определяются многими факторами: физико-химическими свойствами металлов, типом донных отложений, их гранулометрическим составом и сорбционными свойствами, температурным режимом водоема и его кислотно-щелочными и окислительно-восстановительными условиями, количественным соотношением между миграционными формами металлов (растворенной, коллоидной и взвешенной).

Минеральная часть донных отложений включает, в основном, песок и глину, а также нерастворимые в воде карбонаты, гидрокарбонаты и гидроксиды кадмия Cd (II), кобальта Co (II), свинца Pb (II) и хрома Cr (III), сульфиды металлов, за исключением хрома, а также хлорид и сульфат свинца. Органические соединения этих металлов, кроме кобальта (III), характеризуются невысокой устойчивостью.

По механическому составу донные отложения делятся на песчаные, глинистые и илистые (с наибольшим содержанием органических гумусовых веществ). Чаще всего донные отложения бывают смешанного типа, например, илистый песок, глинистый ил и т.д.

Содержание металлов в донных отложениях малозагрязненных водных объектов в большинстве случаев находится в пределах от долей до нескольких единиц (кадмия и кобальта), от единиц до десятков миллиграммов в килограмме (свинца и хрома). Более высокие массовые

доли металлов можно обнаружить в районах разработки рудных месторождений, особенно свинца до 3000 мг/кг. Повышенное содержание хрома (до 200 мг/кг) наблюдается в тех участках водного объекта, где происходит сброс сточных вод кожевенного производства.

Экологическая роль кадмия, кобальта, свинца и хрома в гидросфере неоднозначна. Хром и кобальт являются активными компонентами многих биохимических процессов, входят в состав тканей растений и животных, участвуют в обмене веществ гидробионтов и человека. В то же время соединения хрома (VI) в повышенных концентрациях токсичны. Все соединения кадмия обладают канцерогенным и мутагенным действием. Неорганические соединения свинца нарушают обмен веществ в живом организме, являются ингибиторами ферментов, отличаются длительным периодом полувыведения из организма. Особенно токсичны органические соединения свинца.

Соединения тяжелых металлов относятся к числу наиболее опасных загрязняющих веществ водных экосистем. Содержание их зависит от типа донных отложений и географического региона. Нормативы экологической безопасности и предельно-допустимые концентрации тяжелых металлов в донных отложениях водных объектов Российской Федерации не установлены.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ ДОЛЯ КАДМИЯ, КОБАЛЬТА, СВИНЦА И ХРОМА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
Методика измерений атомно-абсорбционным методом с использованием микроволновой обработки проб

Дата введения – 2019–11–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой доли кадмия, кобальта, свинца и хрома в миллиграммах на килограмм сухого остатка (далее – мг/кг с.о.) в донных отложениях водных объектов в диапазонах, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны массовой доли металлов в донных отложениях, установленные для данной методики

Наименование металла	Диапазоны измерений массовой доли металлов, мг/кг с.о.	
	Электротермическая атомизация	Пламенная атомизация
Кадмий	От 1 до 6 включ.	От 6 до 50 включ.
Кобальт	От 2 до 15 включ.	От 10 до 40 включ.
Свинец	От 2 до 7 включ.	От 7 до 70 включ.
Хром	От 1 до 10 включ.	От 10 до 45 включ.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ донных отложений водных объектов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

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

ГОСТ 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

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

МИ 2881–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

РД 52.24.609–2013 Организация и проведение наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов.

Примечания

1 Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.

2 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных нормативных документов:

- национальных стандартов - в информационной системе общего пользования - на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году;

- нормативных документов Росгидромета - по РД 52.18.5 и дополнений к нему - ежегодно издаваемым информационным указателям нормативных документов (ИУНД).

3 Если ссылочный нормативный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Диапазоны измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости и точности при принятой вероятности P=0,95 для выполнения измерений способом пламенной атомизации

Наименование металла	Диапазон измерений массовой доли металла X, мг/кг с. о.	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/кг с. о.	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/кг с. о.	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/кг с. о.
Кадмий	От 6 до 50 включ.	0,13·X	0,13·X	0,25·X
Кобальт	От 10 до 40 включ.	0,22·X	0,31·X	0,61·X
Свинец	От 7 до 70 включ.	0,25·X	0,25·X	0,49·X
Хром	От 10 до 45 включ.	0,17·X	0,18·X	0,36·X

Таблица 3 – Диапазоны измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости и точности при принятой вероятности P=0,95 для выполнения измерений способом электротермической атомизации

Наименование металла	Диапазон измерений массовой доли металла X, мг/кг с. о.	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/кг с. о.	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/кг с. о.	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/кг с. о.
Кадмий	От 1 до 6 включ.	0,09·X	0,12·X	0,24·X
Кобальт	От 2 до 15 включ.	0,15·X	0,30·X	0,60·X
Свинец	От 2 до 7 включ.	0,08·X	0,20·X	0,40·X
Хром	От 1 до 10 включ.	0,18·X	0,21·X	0,41·X

Пределы обнаружения массовой доли металлов в донных отложениях водных объектов по настоящему руководящему документу следующие:

- при выполнении измерений способом пламенной атомизации для кадмия 1 мг/кг с.о., кобальта и свинца 4 мг/кг с.о., хрома 2 мг/кг с.о.;
- при выполнении измерений способом электротермической атомизации для кадмия 0,1 мг/кг с.о., кобальта, свинца и хрома – 1 мг/кг с.о.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Атомно-абсорбционный спектрофотометр (далее – спектрофотометр) любого типа с пламенным и/или электротермическим атомизатором (АА-7000, АА-6200, Agilent-240, Analyst, Квант-2, Квант-Z.ЭТА, МГА-915, Спектр-5, Solaar S2, Savant и др.), снабженный корректором неселективного поглощения фона, графитовыми кюветами из высокоплотного графита и графитовыми кюветами с пиролитическим покрытием, спектральными лампами с полым катодом для определения кадмия, кобальта, свинца и хрома.

4.1.2 Весы неавтоматического действия (лабораторные) высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228–2008 или ГОСТ OIML R 76-1–2011, действительная цена деления (шкалы) 0,001 г.

4.1.3 Государственный стандартный образец состава раствора ионов кадмия (II) ГСО 7874–2000 (далее – ГСО) или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 %.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава раствора ионов кобальта (II) ГСО 7880–2001 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 %.

4.1.5 Государственный стандартный образец состава раствора ионов свинца (II) ГСО 7877–2000 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 %.

4.1.6 Государственный стандартный образец состава раствора ионов хрома (VI) ГСО 7834–2000 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 %.

4.1.7 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770–74 вместимостью: 10 $см^3$ – 4 шт., 25 $см^3$ – 9 шт., 50 $см^3$ – 10 шт., 100 $см^3$ – 10 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

4.1.8 Колбы мерные пластиковые PP, PLASTI BRAND,NS 10/19 или аналогичные любого типа вместимостью 50 $см^3$ – 4 шт.

4.1.9 Пипетки градуированные 2-го класса точности типа 1 и 3 исполнения 1 или 2 по ГОСТ 29227–91 вместимостью: 0,5 $см^3$ – 1 шт., 1 $см^3$ – 7 шт., 2 $см^3$ – 4 шт., 5 $см^3$ – 5 шт., 10 $см^3$ – 5 шт.

4.1.10 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169–91 вместимостью: 1 $см^3$ – 4 шт., 2 $см^3$ – 4 шт., 5 $см^3$ – 5 шт., 10 $см^3$ – 5 шт., 20 $см^3$ – 5 шт., 25 $см^3$ – 4 шт.

4.1.11 Цилиндры мерные 2-го класса точности исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 $см^3$ – 2 шт., 250 $см^3$ – 2 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

4.1.12 Пробирки градуированные цилиндрические с завинчивающимися крышками, пластиковые или аналогичные любого типа вместимостью 5 $см^3$ – 4 шт.

4.1.13 Воронки В-36-80 ХС по ГОСТ 25336–82 или лабораторные пластиковые диаметром 25 мм – 4 шт.

4.1.14 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336–82 вместимостью: 400 $см^3$ – 3 шт., 600 $см^3$ – 1 шт.

4.1.15 Чаши по ГОСТ 19908–90 вместимостью 50 или 100 $см^3$ – 2 шт.

4.1.16 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СН-34/12 по ГОСТ 25336–82 – 2 шт.

4.1.17 Банки с широким горлом пластиковые с плотно завинчивающимися крышками вместимостью 150 $см^3$ для отбора и хранения проб донных отложений.

4.1.18 Оправа шприцевого фильтра пластиковая многоразовая Swinnex-25 (Millipore), диаметр 25 мм, или аналогичная любого типа.

4.1.19 Шприц-дозатор для оправы шприцевого фильтра или шприц одноразовый с коннектором «Луер-лок» вместимостью 50 $см^3$.

4.1.20 Посуда стеклянная для хранения растворов вместимостью 250 и 500 $см^3$.

4.1.21 Посуда пластиковая с завинчивающимися крышками для хранения растворов вместимостью 100, 200, 500 и 1000 $см^3$.

4.1.22 Шпатель медицинский двухсторонний прямой, длина 180 мм или шпатель или ложка лабораторные фарфоровые № 2 по ГОСТ 9147–80, длиной 150 мм или аналогичные любого типа.

4.1.23 Пинцет лабораторный пластиковый или из нержавеющей стали с пластиковыми наконечниками, длина 105 или 125 мм.

4.1.24 Лабораторная микроволновая система для разложения проб (например, Mars-5, Mars-6, TOPwave или аналогичная микроволновая система любого типа) с комплектом тефлоновых реакционных сосудов вместимостью не менее 55 $см^3$, частотой магнетрона (2450±50) МГц и выходной мощностью не менее 1800 Вт.

4.1.25 Бидистиллятор стеклянный БС или аналогичный любого типа или установка для перегонки дистиллированной воды из стекла группы ТС (плоскодонная колба типа П исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 или 2000 $см^3$, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 29/32-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ исполнения 1 длиной не менее 400 мм, аллонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336–82.

4.1.26 Электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919–83.

4.1.27 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.28 Центрифуга настольная ОПн-3 или аналогичная со скоростью вращения не менее 3000 оборотов/мин.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Кислота азотная по ГОСТ 11125–84, ос.ч.18-4.

4.2.2 Водорода перекись по ГОСТ 177–88, медицинская; или пероксид водорода по ГОСТ 10929–76, х.ч.; или пероксид водорода по ТУ 2611-003-25665344–2008, ос.ч. 8-4.

4.2.3 Ацетилен растворенный по ГОСТ 5457–75, марки «Б», с объемной долей ацетилена не менее 99,1 %.

4.2.4 Аргон по ТУ 6-21-12–94 ВЧ, сжатый в баллонах, с объемной долей аргона не менее 99,998 %.

4.2.5 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

4.2.6 Стекловолоконные фильтры типа GMF (Sartorius) или аналогичные любого типа, диаметр 25 мм, удельный вес 52–55 $г/м^2$.

4.2.7 Универсальная индикаторная бумага (pH 0-12) по ТУ 2642-054-23050963–2008.

4.2.8 Кварцевый песок ОВС-025-1А по ГОСТ 22551–77 или другой марки с содержанием оксида кремния не менее 98,5 % и оксида железа не более 0,025 %.

Примечание – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой доли кадмия, кобальта, свинца и хрома в донных отложениях атомно-абсорбционным методом основано на поглощении атомным паром металла резонансного излучения соответствующей лампы с полым катодом с длиной волны λ_{Cd} = 228,8 нм, λ_{Co} = 240,7 нм, λ_{Pb} = 283,3 нм и λ_{Cr} = 357,9 нм. Измеряемое поглощение атомного пара металла пропорционально его массовой концентрации в анализируемом растворе.

Атомизация выполняется в воздушно-ацетиленовом пламени горелки спектрофотометра или графитовой кювете его электротермического атомизатора.

Соединения металлов переводят в раствор нагреванием в микроволновом поле. Для минерализации донных отложений добавляют азотную кислоту и пероксид водорода.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой доли кадмия, кобальта, свинца и хрома в пробах донных отложений соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 1, 2 и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Определение следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

6.5 Оператор, выполняющий измерения, должен знать правила безопасности при работе с электрооборудованием, горючими и инертными сжатыми газами.

6.6 При использовании лабораторной микроволновой системы для разложения проб в помещении лаборатории не должны находиться лица с кардиостимуляторами.

6.7 Кислотные растворы после выполнения анализа многократно разбавляют водой или нейтрализуют прибавлением растворов соды или щелочи перед сливом в канализацию.

6.8 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица с высшим профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее 6 мес, или со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее 3 лет, прошедшие соответствующую подготовку для работы с электрооборудованием и сжатыми газами, освоившие средства измерений, вспомогательные устройства и методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С ..... 22 ± 5;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.).....от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более 80;
- напряжение в сети, В .....220 ± 22;
- частота переменного тока в сети питания, Гц ..... 50 ± 1.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Отбор проб донных отложений для выполнения измерений массовой доли металлов производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01, ГОСТ 31861 и РД 52.24.609. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.01 и ГОСТ 31861.

9.1.2 Отбор проб донных отложений производится в зависимости от целей исследования и характера донных отложений. Для определения степени загрязненности дна водного объекта в настоящее время пробы отбирают из поверхностного слоя (от 1 до 3 см) донных отложений. При исследовании динамики накопления металлов от времени (в толще донных отложений) пробы отбирают в слое, заданном

программой работ. Для установления фоновых содержаний металлов в донных отложениях выполняется отбор на глубине более 30 см.

Отбор проб производится дночерпателем бентосным или штанговым, стержневым пробоотборником или грунтовой трубкой из пластика или нержавеющей стали. Из центральной части пробы для анализа берут с помощью неметаллического шпателя поверхностный слой донных отложений с таким расчетом, чтобы отобранная проба заполнила пластмассовую емкость для хранения до верха с минимальным содержанием воды над поверхностью пробы.

Если для отбора проб использовали металлический пробоотборник, предварительно удаляют шпателем не менее 5 мм слоя донных отложений, находившихся в соприкосновении со стенками пробоотборника.

Для хранения и транспортировки проб донных отложений допустимо использование пластиковых пакетов.

9.1.3 Хранят пробы донных отложений при температуре не выше плюс 5 °С не более 7 сут. В морозильной камере холодильника допускается хранение проб в течение 2 мес. Перед анализом пробы следует разморозить при комнатной температуре до состояния естественной влажности.

9.1.4 Транспортирование проб осуществляют в пластиковых емкостях, которые перед использованием тщательно обрабатывают раствором азотной кислоты (1:1) и затем дистиллированной водой. В ходе первичной обработки проб следует исключить контакт пробы с металлическими и резиновыми поверхностями.

9.2 Приготовление растворов и реактивов

9.2.1 Получение бидистиллированной воды

Собирают установку по 4.1.25 для перегонки дистиллированной воды. В плоскодонную колбу помещают 1000 $см^3$ дистиллированной воды. Колбу устанавливают на электроплитку, подсоединяют холодильник типа ХПТ и перегоняют воду, отбрасывая первые 50 $см^3$.

Срок хранения бидистиллированной воды в пластиковой плотно закрытой посуде не более 10 сут.

При наличии в лаборатории бидистиллятора перегонку дистиллированной воды проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

9.2.2 Раствор азотной кислоты (1:1)

Смешивают 250 $см^3$ дистиллированной воды с 250 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Срок хранения в плотно закрытой посуде не ограничен.

9.2.3 Раствор азотной кислоты, 1 %-ный

Смешивают 250 $см^3$ дистиллированной воды с 1,8 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Срок хранения в плотно закрытой посуде не ограничен.

9.2.4 Раствор азотной кислоты в дистиллированной воде, 0,1 моль/$дм^3$

Для выполнения измерений способом пламенной атомизации в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ с объемом дистиллированной воды не более 200 $см^3$ отмеряют 3,1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, доводят до метки на колбе дистиллированной водой. Срок хранения в плотно закрытой пластиковой посуде не ограничен.

9.2.5 Раствор азотной кислоты в бидистиллированной воде, 0,1 моль/$дм^3$

Для выполнения измерений способом электротермической атомизации в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ с объемом бидистиллированной воды не более 200 $см^3$ отмеряют 3,1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, доводят до метки на колбе бидистиллированной водой. Полученный раствор хранят в пластиковой плотно закрытой посуде не более 10 сут.

9.2.6 Очищенный кварцевый песок

Кварцевый песок для проведения измерений холостой пробы очищают от присутствующих соединений металлов. Для этого в термостойкий стакан вместимостью 400 $см^3$ помещают 50 г песка, добавляют 200 $см^3$ раствора азотной кислоты (1:1). Смесь кипятят в течение 1 ч. При появлении окраски раствора кислоты его заменяют свежей порцией и процедуру кипячения повторяют до прекращения окрашивания. Далее песок не менее 3 раз промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции pH промывных вод после декантации. Для ускорения промывания и удаления остатков кислоты допускается нагревание смеси на электроплитке. Для заключительного промывания используют бидистиллированную воду.

Хранят очищенный кварцевый песок под слоем бидистиллированной воды в плотно закрытом сосуде в холодильнике не более 1 мес.

Примечание – В случае применения других типов песка (включая речной) для проведения измерений холостой пробы его очищают аналогичным образом с обязательным контролем остаточного содержания кадмия и свинца, которое не должно превышать значений нижней границы диапазона измерений массовой доли этих металлов.

9.3 Приготовление градуировочных растворов

9.3.1 Основные градуировочные растворы с массовой концентрацией ионов кобальта и свинца 50,0 мг/дм^3

Для приготовления соответствующего основного градуировочного раствора ионов металла вскрывают соответствующую ампулу ГСО и ее содержимое переносят в сухую пробирку вместимостью 5 см^3. С помощью сухой пипетки с одной отметкой отбирают 5,0 см^3 раствора ГСО и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Добавляют 1 см^3 концентрированной азотной кислоты, доводят объем до метки на колбе дистиллированной водой, перемешивают. Массовая концентрация ионов металла в соответствующем основном градуировочном растворе составит 50,0 мг/дм^3. Если концентрация ионов металла в соответствующем ГСО не равна точно 1,00 мг/см^3, рассчитывают массовую концентрацию в основном градуировочном растворе в соответствии с концентрацией конкретного образца.

Растворы хранят в плотно закрытой пластиковой посуде не более 3 мес.

9.3.2 Основные градуировочные растворы с массовой концентрацией ионов кадмия и хрома 10,0 мг/дм^3

Для приготовления соответствующего основного градуировочного раствора ионов металла вскрывают соответствующую ампулу ГСО и ее содержимое переносят в сухую пробирку вместимостью 5 см^3. С помощью сухой градуированной пипетки вместимостью 1 см^3 отбирают 1,0 см^3 раствора ГСО и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Добавляют 1 см^3 концентрированной азотной кислоты, доводят объем до метки на колбе дистиллированной водой, перемешивают. Массовая концентрация ионов металла в соответствующем основном градуировочном растворе составит 10,0 мг/дм^3. Если концентрация ионов металла в соответствующем ГСО не равна точно 1,00 мг/см^3, рассчитывают массовую концентрацию в основном градуировочном растворе в соответствии с концентрацией конкретного образца.

Растворы хранят в плотно закрытой пластиковой посуде не более 1 мес.

9.3.3 Рабочие градуировочные растворы с массовой концентрацией ионов кобальта и свинца 10,0 мг/дм^3

Для приготовления соответствующего рабочего градуировочного раствора ионов металла с помощью пипетки с одной отметкой отбирают 20,0 см^3 соответствующего основного градуировочного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем до метки на колбе раствором азотной кислоты, 0,1 моль/дм^3, приготовленным по 9.2.4, перемешивают. Массовая концентрация ионов кобальта и свинца в рабочем градуировочном растворе составит 10,0 мг/дм^3.

Растворы хранят в плотно закрытой пластиковой посуде не более 1 мес.

9.3.4 Рабочие градуировочные растворы с массовой концентрацией ионов кадмия и хрома 2,0 мг/дм^3

Для приготовления соответствующего рабочего градуировочного раствора ионов металла с помощью пипетки с одной отметкой отбирают 20,0 см^3 соответствующего основного градуировочного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем до метки на колбе раствором азотной кислоты, 0,1 моль/дм^3, приготовленным по 9.2.4, перемешивают. Массовая концентрация ионов кадмия и хрома в рабочем градуировочном растворе составит 2,0 мг/дм^3.

Растворы хранят в плотно закрытой пластиковой посуде не более 1 мес.

Примечания

1 Если в лаборатории отсутствует спектрофотометр с пламенным способом атомизации, градуировочные растворы следует готовить с использованием бидистиллированной воды и раствора азотной кислоты, 0,1 моль/дм^3, приготовленного по 9.2.5.

2 В случае наличия в лаборатории достаточного количества бидистиллированной воды допустимо ее использование для приготовления градуировочных растворов по 9.3 и применение раствора азотной кислоты, 0,1 моль/дм^3, по 9.2.5.

9.4 Приготовление градуировочных образцов

9.4.1 Градуировочные образцы для выполнения измерений способом пламенной атомизации

Для выполнения измерений массовой доли кадмия, кобальта, свинца и хрома в донных отложениях способом пламенной атомизации готовят градуировочные образцы № 1 – № 5.

Градуированными пипетками вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$ и пипеткой с одной отметкой вместимостью 20 $см^3$ отбирают объемы градуировочных растворов ионов кадмия, кобальта, свинца и хрома, указанные по номерам градуировочных образцов в таблице 4, переносят их для смешивания в соответствующую мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят объем до метки на колбе раствором азотной кислоты, 0,1 моль/$дм^3$, приготовленным по 9.2.4. Растворы тщательно перемешивают. При приготовлении градуировочных образцов следует использовать пипетки с номинальной вместимостью наиболее близкой к отмеряемым аликвотам градуировочных растворов (например, для аликвоты объемом 2,5 или 4,0 $см^3$ берут градуированную пипетку вместимостью 5, а не 10 $см^3$).

Таблица 4 – Объемы градуировочных растворов ионов металлов, используемые при приготовлении градуировочных образцов № 1 – № 5

Наименование металла	Объемы градуировочных растворов по номерам градуировочных образцов, $см^3$				
	1	2	3	4	5
Кадмий	2,5*	2,0	5,0	10,0	20,0
Кобальт	0,5*	2,0*	1,0	2,0	4,0
Свинец	0,5*	2,0*	1,0	2,0	4,0
Хром	2,5*	5,0*	2,0	5,0	10,0
* Используется рабочий градуировочный раствор ионов металла, в остальных случаях – основной градуировочный раствор.					

Массовые концентрации ионов металлов в градуировочных образцах № 1 – № 5 приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Массовые концентрации ионов металлов в градуировочных образцах для выполнения измерений способом пламенной атомизации

Наименование металла	Массовые концентрации ионов металлов по номерам градуировочных образцов, мг/$дм^3$				
	1	2	3	4	5
Кадмий	0,05	0,20	0,50	1,00	2,00
Кобальт	0,05	0,20	0,50	1,00	2,00
Свинец	0,05	0,20	0,50	1,00	2,00
Хром	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00

Если массовая концентрация ионов металла в основном и рабочем градуировочных растворах не равна точно 50,0 мг/$дм^3$, 10,0 мг/$дм^3$ или 2,0 мг/$дм^3$, рассчитывают массовую концентрацию ионов металла в градуировочных образцах № 1 – № 5 в соответствии с массовой концентрацией в конкретном основном или рабочем градуировочном растворе.

Растворы градуировочных образцов № 1 – № 5 хранят в плотно закрытой пластиковой посуде не более 7 сут.

9.4.2 Градуировочные образцы для выполнения измерений способом электротермической атомизации

Градуировочные образцы для выполнения измерений массовой доли кадмия, кобальта, свинца и хрома в донных отложениях способом электротермической атомизации готовят с использованием градуировочных образцов № 1 и № 2 (см. таблицу 5).

Для приготовления градуировочных образцов в диапазоне массовой концентрации ионов кадмия от 0,1 до 1,0 мкг/дм^3 градуированными пипетками вместимостью 1 и 2 см^3 отбирают 0,2; 0,4; 1,0; 1,6 и 2,0 см^3 градуировочного образца № 1, переносят в мерные колбы вместимостью 100 см^3, доводят объемы до меток на колбах раствором азотной кислоты, 0,1 моль/дм^3, приготовленным по 9.2.5, перемешивают. Массовая концентрация ионов кадмия в полученных образцах составит соответственно 0,10; 0,20; 0,50; 0,80 и 1,00 мкг/дм^3.

Для приготовления градуировочных образцов в диапазоне массовых концентраций ионов кобальта и свинца от 2,0 до 24,0 мкг/дм^3 градуированными пипетками вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3 отбирают 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 и 6,0 см^3 градуировочного образца № 2, переносят в мерные колбы вместимостью 50 см^3, доводят объемы до меток на колбах раствором азотной кислоты, 0,1 моль/дм^3, приготовленным по 9.2.5, перемешивают. Массовая концентрация ионов кобальта и свинца в полученных образцах составит соответственно 2,00; 4,00; 8,00; 16,0 и 24,0 мкг/дм^3.

Градуировочные образцы в диапазоне массовой концентрации ионов хрома от 0,5 до 6,0 мкг/дм^3 готовят, отбирая в мерные колбы вместимостью 50 см^3 градуированными пипетками вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 и 6,0 см^3 градуировочного образца № 1. Доводят объемы до меток на колбах раствором азотной кислоты, 0,1 моль/дм^3, приготовленным по 9.2.5, перемешивают. Массовая концентрация ионов хрома в полученных образцах составит соответственно 0,50; 1,00; 2,00; 4,00 и 6,00 мкг/дм^3.

При приготовлении градуировочных образцов по 9.4.2 следует использовать пипетки с номинальной вместимостью наиболее близкой к отмеряемым аликвотам градуировочных образцов № 1 и № 2 (например, для аликвот объемом 0,2 и 0,4 см^3 берут градуированную пипетку вместимостью 1 см^3 или для аликвоты объемом 4,0 см^3 берут градуированную пипетку вместимостью 5 см^3).

Массовые концентрации ионов металлов в градуировочных образцах, приготовленных по 9.4.2, рассчитывают в соответствии с конкретными массовыми концентрациями ионов металлов в градуировочных образцах № 1 и № 2.

Растворы градуировочных образцов ионов металлов для выполнения измерений способом электротермической атомизации используют в день приготовления.

9.5 Подготовка атомно-абсорбционного спектрофотометра

9.5.1 Спектрофотометр готовят к работе в соответствии с техническим описанием или руководством по эксплуатации. Для определения кадмия, кобальта, свинца и хрома в спектрофотометре устанавливают соответствующую спектральную лампу с полым катодом, настраивают ее оптимальный режим работы и ширину спектральной щели монохроматора, юстируют положение лампы по максимуму интенсивности излучения (согласно руководству по эксплуатации и рекомендациям производителя).

9.5.2 Для выполнения измерений способом пламенной атомизации зажигают воздушно-ацетиленовое пламя горелки спектрофотометра, как описано в руководстве по эксплуатации.

Измерения массовой концентрации металлов выполняют на резонансной спектральной линии с длиной волны λ_{Cd} = 228,8 нм, λ_{Co} = 240,7 нм, λ_{Pb} = 283,3 нм и λ_{Cr} = 357,9 нм.

9.5.3 Для выполнения измерений способом электротермической атомизации в соответствии с руководством по эксплуатации подключают температурную программу нагрева электротермического атомизатора спектрофотометра, соответствующую определяемому металлу. В атомизаторе размещают графитовую кювету и выполняют специальную программу «Очистка», при этом измеренное значение атомного поглощения металла (далее – абсорбционность) не должно превышать значения 0,01. Если полученное значение абсорбционности превышает 0,01, процедуру очистки повторяют до достижения требуемого значения. В этом случае электротермический атомизатор спектрофотометра готов к работе. Программу «Очистка» также выполняют после замены графитовой кюветы в атомизаторе спектрофотометра и при переходе от выполнения измерений больших концентраций металлов к меньшим.

Измерения массовой концентрации кадмия и свинца выполняют после размещения в атомизаторе спектрофотометра кюветы из высокоплотного графита, для выполнения измерений массовой концентрации кобальта и хрома устанавливают графитовую кювету с пиролитическим покрытием. Измерения массовой концентрации металлов выполняют на резонансных спектральных линиях по 9.5.2.

9.6 Установление градуировочных зависимостей

9.6.1 Градуировочные зависимости устанавливают перед измерением массовых концентраций металлов в растворах донных отложений после микроволновой обработки (далее – минерализаты), а также после замены спектральной лампы или графитовой кюветы в спектрофотометре.

9.6.2 Для установления градуировочных зависимостей кадмия, кобальта, свинца и хрома с использованием способа пламенной атомизации выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала (абсорбционности) раствора холостого опыта (раствор азотной кислоты, 0,1 моль/дм^3, приготовленный по 9.2.4). Полученные результаты измерений усредняют, если они отличаются друг от друга не более чем на 20 % по отношению к среднему значению. Далее выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала металла в каждом из градуировочных образцов № 1 – № 5 в порядке возрастания их концентраций. Среднее арифметическое значение абсорбционности холостого опыта вычитают из усредненной абсорбционности градуировочных образцов. Допускается выполнять эту процедуру с помощью программного обеспечения спектрофотометра. Полученные результаты для кадмия, кобальта, свинца и хрома в каждом образце усредняют между собой, если расхождения между ними по отношению к среднему значению не превышают относительных значений, приведенных в таблице 6.

Таблица 6 – Допустимые расхождения между результатами измерений массовой концентрации металлов с использованием способа пламенной атомизации

Наименование металла	Диапазон массовой концентрации металла, мг/дм^3	Допустимые расхождения между результатами измерений, %
Кадмий	От 0,05 до 0,2 включ.	15
Кобальт	От 0,2 до 1,0 включ.	10
Свинец	От 1,0 до 2,0 включ.	5
Хром	От 0,05 до 0,1 включ.	15
	Св. 0,1 до 0,5 включ.	10
	Св. 0,5 до 1,0 включ.	5

Градуировочную зависимость абсорбционности (ось ординат) от массовой концентрации металла в мг/дм^3 (ось абсцисс) рассчитывают для каждого из металлов методом наименьших квадратов или с помощью программного обеспечения спектрофотометра, используя средние значения аналитического сигнала.

9.6.3 Для установления градуировочных зависимостей кадмия, кобальта, свинца и хрома с использованием электротермического способа атомизации выполняют не менее двух измерений

аналитического сигнала (абсорбционности) раствора холостого опыта (раствор азотной кислоты, 0,1 моль/дм^3, приготовленный по 9.2.5). Полученные результаты измерений усредняют между собой, если они отличаются друг от друга не более чем на 25 % по отношению к среднему значению. Далее выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала металла в каждом из растворов соответствующих градуировочных образцов, приготовленных по 9.4.2, в порядке возрастания их концентраций. Среднее арифметическое значение абсорбционности холостого опыта вычитают из усредненной абсорбционности градуировочных образцов. Допускается выполнять эту процедуру с помощью программного обеспечения спектрофотометра. Полученные результаты для кадмия, кобальта, свинца и хрома в каждом образце усредняют между собой, если расхождения между ними по отношению к среднему значению не превышают относительных значений, приведенных в таблице 7.

Таблица 7 – Допустимые расхождения между результатами измерений массовой концентрации металлов с использованием способа электротермической атомизации

Наименование металла	Диапазон массовой концентрации металла, мкг/дм^3	Допустимые расхождения между результатами измерений, %
Кадмий	От 0,1 до 0,2 включ.	20
	Св. 0,2 до 0,8 включ.	10
	Св. 0,8 до 1,0 включ.	7
Кобальт Свинец	От 2,0 до 4,0 включ.	20
	Св. 4,0 до 16,0 включ.	10
	Св. 16,0 до 24,0 включ.	7
Хром	От 0,5 до 1,0 включ.	20
	Св. 1,0 до 4,0 включ.	10
	Св. 4,0 до 6,0 включ.	7

Градуировочную зависимость абсорбционности от массовой концентрации металла в мкг/дм^3 рассчитывают аналогично 9.6.2 для каждого из металлов.

9.6.4 Если полученное расхождение между результатами измерений более допустимого (см. таблицы 6 и 7), следует выполнить повторные измерения и убедиться в приемлемости результатов. В противном случае, повторяют настройку спектрофотометра по 9.5, устанавливают градуировочную зависимость.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Подготовка и минерализация донных отложений

10.1.1 Перед перемешиванием свежеотобранной или предварительно размороженной до комнатной температуры пробы образовавшийся на поверхности твердой фазы слой воды сливают как можно полнее. Донные отложения тщательно перемешивают шпателем во всем объеме емкости хранения круговыми движениями от стенок к центру емкости. В процессе перемешивания с помощью пинцета удаляют твердые частицы диаметром более 2 мм и инородные фрагменты (галька, ракушки, растительные и минеральные остатки и т.п.).

Если донные отложения имеют жидкую консистенцию, перед перемешиванием им дают отстояться не менее 24 ч и образовавшийся на поверхности слой воды сливают.

10.1.2 Из каждой пробы донных отложений отбирают две приблизительно одинаковые (с разницей не более ±0,015 г) навески массой от 0,200 до 0,500 г в предварительно взвешенные сосуды лабораторной микроволновой системы. Одновременно отбирают навеску донных отложений массой от 1 до 2 г для определения влажности проб по 10.2. Взвешивание всех навесок пробы, сосудов микроволновой системы и стаканчика для взвешивания (бюкса) для определения влажности производят на весах высокого класса точности.

Для разрушения минеральной и органической матрицы донных отложений нагреванием в микроволновом поле к каждой из двух навесок в сосуды микроволновой системы приливают 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 2,5 $см^3$ пероксида водорода. После окончания бурного газовыделения (не ранее чем через 10 мин) прибавляют 2 $см^3$ дистиллированной воды.

Минерализацию загрязненных или илистых донных отложений (песчанистый или глинистый ил) рекомендуется выполнять из навески ближе к 0,2 г, для песка илистого или глинистого – ближе к 0,5 г.

Для проб илистого типа или проб, содержащих большие количества органических веществ, рекомендуется использовать тефлоновые сосуды микроволновой системы вместимостью более 55 $см^3$.

Примечание – Если позволяет конструкция весов, взвешивание проб выполняют в сосудах микроволновой системы.

Плотно закрытые завинчивающимися крышками сосуды с пробами и реактивами размещают в рабочей камере микроволновой системы и выполняют программу нагревания (минерализации). Условия нагревания донных отложений с использованием микроволновой системы Mars-6 приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Условия нагревания донных отложений с использованием Mars-6

Стадия	Время увеличения температуры, мин	Время поддержания температуры, мин	Температура стадии, ° С	Мощность, Вт
1	8	-	90	600
2	9	-	150	700
3	12	20	200	1000

Минерализация проб донных отложений с использованием микроволновой системы другой марки выполняется в соответствии с руководством по эксплуатации по программам минерализации почв или донных отложений в условиях, аналогичных указанным в таблице 8.

После завершения программы нагревания и охлаждения до комнатной температуры минерализаты вместе с нерастворившимся остатком с помощью воронок переносят в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$. Если в лаборатории отсутствует спектрофотометр с пламенной атомизацией, минерализаты переносят в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ для выполнения измерений массовой концентрации металлов способом электротермической атомизации.

Тефлоновые сосуды микроволновой системы после удаления минерализатов обмывают дважды порциями дистиллированной воды объемом от 5 до 10 $см^3$, помещая промывные воды в соответствующие мерные колбы к минерализатам. Доводят объемы растворов до меток на колбах дистиллированной водой и тщательно перемешивают. При подготовке минерализатов к выполнению измерений способом электротермической атомизации используют бидистиллированную воду.

Чтобы в атомизатор спектрофотометра не попали частицы нерастворившегося остатка, его отделяют центрифугированием минерализата в течение 2 мин в режиме 3000 оборотов/мин или фильтрованием через стекловолоконный фильтр, предварительно промытый 5 $см^3$ 1 %-ного раствора азотной кислоты.

Измерение массовой концентрации металлов необходимо выполнить в течение 7 сут или перенести минерализаты в пластиковую посуду и хранить в холодильнике до выполнения измерений не более 1 мес.

10.1.3 Для измерения аналитического сигнала металлов в холостой пробе через процедуру микроволновой обработки по 10.1.2 проводят две навески очищенного кварцевого песка, аналогичные навескам донных отложений.

Примечание – В случае наличия в лаборатории достаточного количества бидистиллированной воды допустимо ее использование при приготовлении минерализатов для проведения измерений способом пламенной атомизации.

10.2 Определение влажности донных отложений

Для расчета массовой доли металлов на 1 кг сухого остатка донных отложений необходимо учитывать разную влажность проб и проводить ее определение.

Для этого одновременно с отбором навесок пробы по 10.1.2 в доведенный до постоянной массы стаканчик для взвешивания (бюкс) отбирают навеску массой от 1 до 2 г той же пробы донных отложений. Стаканчик с навеской помещают в сушильный шкаф и выдерживают при температуре (105±2) °С не менее 2 ч, после чего охлаждают до комнатной температуры и взвешивают.

Процедуру высушивания повторяют в течение 1 ч и, если разница между последними взвешиваниями не превышает ±0,001 г, то далее рассчитывают влажность пробы донных отложений ω по формуле

$$\omega = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}, \quad (1)$$

где m_1 – масса бюкса с навеской донных отложений естественной влажности, г;

m_2 – масса бюкса с высушенной до постоянной массы навеской донных отложений, г;

m_3 – масса пустого бюкса, г.

Если же разница превышает ±0,001 г, то процедуру высушивания повторяют до достижения допустимой разницы.

Доведение до постоянной массы стаканчиков для взвешивания проводят аналогично описанной процедуре высушивания.

Примечание – Допускается для измерения влажности использовать анализатор влажности.

10.3 Порядок выполнения измерений

10.3.1 Предварительные измерения массовой концентрации металлов в минерализатах

При наличии в лаборатории спектрофотометра с двумя режимами атомизации минерализат в первую очередь анализируют способом пламенной атомизации. При полученном значении массовой концентрации металла ниже таковой для градуировочного образца № 1 (см. таблицу 5) выполняют измерение с электротермическим способом атомизации. В противном случае продолжают выполнение измерений способом пламенной атомизации.

10.3.2 Выполнение измерений способом пламенной атомизации

10.3.2.1 Минерализаты с помощью распылителя вводят в воздушно-ацетиленовое пламя горелки спектрофотометра в соответствии с руководством по его эксплуатации и проводят не менее двух измерений массовой концентрации металла в каждом минерализате.

Полученные результаты измерения массовой концентрации металлов в каждом из двух минерализатов усредняют между собой, если расхождения между ними по отношению к среднему значению не превышают относительных значений, приведенных в таблице 6. При получении значения расхождения между результатами измерений более допустимого поступают по 9.6.4.

10.3.2.2 В случае отсутствия в лаборатории спектрофотометра с электротермическим способом атомизации минерализаты, для которых получены массовые концентрации кадмия, кобальта, свинца и хрома менее 0,05 мг/дм^3, концентрируют упариванием. Для выполнения анализа аликвоту минерализата объемом 25 см^3 помещают в кварцевую чашу вместимостью 50 или 100 см^3, упаривают на электроплитке, подбирая положение регулятора так, чтобы раствор не кипел, а испарялся до объема остаточного раствора от 2 до 3 см^3. После охлаждения сконцентрированный минерализат переносят в мерную колбу вместимостью 10 см^3, обмывают чашу дважды порциями бидистиллированной воды объемом от 1 до 2 см^3 и доводят объем до метки на колбе бидистиллированной водой. Полученный раствор тщательно перемешивают и выполняют измерение по 10.3.2.1.

Примечание – Допускается упаривание минерализатов в стеклянных стаканах вместимостью 50 см^3. Для измерения аналитического сигнала металлов в холостой пробе упариванию подвергают растворы очищенного кварцевого песка, подготовленные по 10.1.3.

10.3.3 Выполнение измерений способом электротермической атомизации

Минерализаты с помощью автоматического или ручного дозатора помещают в графитовую кювету атомизатора спектрофотометра в соответствии с 9.5.3 и рекомендациями производителя, выполняют не менее двух измерений массовой концентрации металла в каждом минерализате.

Перед проведением измерений массовой концентрации кадмия и хрома минерализаты предварительно обязательно разбавляют. Для этого пипеткой с одной отметкой отбирают аликвоту минерализата от 1 до 10 см^3 (V_2), помещают ее в мерную колбу вместимостью 25 или 50 см^3, доводят объем до метки на колбе бидистиллированной водой, перемешивают. Кратность разбавления минерализата (соотношение объемов аликвоты минерализата и мерной колбы)

выбирают таким образом, чтобы полученная массовая концентрация металла была не менее массовой концентрации средней части градуировочного диапазона кадмия и хрома по 9.4.2.

Если измеренные значения массовой концентрации кобальта и свинца превышают 24,0 мкг/дм^3, минерализаты разбавляют бидистиллированной водой. Кратность разбавления минерализата выбирают таким образом, чтобы полученная массовая концентрация металла была не менее массовой концентрации средней части градуировочного диапазона кобальта и свинца по 9.4.2.

Полученные результаты измерения массовой концентрации металлов для каждого из двух минерализатов усредняют между собой, если расхождения между ними по отношению к среднему значению не превышают относительных значений, приведенных в таблице 7. При получении значения расхождения между результатами измерений более допустимого поступают по 9.6.4.

10.3.4 Мешающие влияния и способы их устранения

В процессе микроволнового нагревания проб донных отложений с азотной кислотой и пероксидом водорода происходит разрушение твердой фазы пробы, растворение солей и оксидов, а также разложение органических веществ и их комплексов с металлами. В раствор полностью переходят кислоторастворимые формы кадмия, кобальта, свинца и хрома, содержание которых наиболее близко по значению к валовому. Нерастворенным остается диоксид кремния.

Достаточно высокое содержание остаточной кислотности и растворенных солей щелочных, щелочно-земельных металлов и железа по сравнению с содержанием кадмия, кобальта, свинца или хрома в процессе атомизации минерализата приводит к возникновению фонового (неатомного) поглощения. Превышение массового соотношения железо – определяемый металл к кобальту, свинцу или хрому в 1000 и более раз приводит к увеличению аналитического сигнала металла на 10 % и более. Высокое (от 50 % до 70 %) фоновое поглощение вызывает помехи (искажение результатов измерений). Автоматическая коррекция (учет) фонового поглощения производится в зависимости от конкретной модели атомно-абсорбционного спектрофотометра с помощью дейтериевой лампы или использования обратного эффекта Зеемана, реализуемого при размещении атомизатора в переменном магнитном поле.

В минерализате и градуировочных образцах для реализации одинаковых условий атомизации металлов при выполнении измерений поливалентный металл хром должен находиться в одном и том же состоянии окисления, а именно Cr (VI), что обеспечивается

использованием в качестве ГСО азотнокислых растворов ионов Cr (VI) и условиями микроволновой обработки.

При достаточно высоком содержании металлов мешающее влияние посторонних веществ можно устранить разбавлением минерализата дистиллированной или бидистиллированной водой.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Массовую долю кадмия, кобальта, свинца и хрома X, мг/кг с.о., в анализируемой пробе донных отложений рассчитывают по формуле

$$X = \left(\overline{C}_1 - \overline{C}_2\right) \frac{V_1}{m_{пр} \cdot (1-\omega)}, \quad (2)$$

где $\overline{C}_1$ – среднее арифметическое значение массовой концентрации металла, рассчитанной по градуировочной зависимости, в минерализате донных отложений, мг/дм^3;

$\overline{C}_2$ – среднее арифметическое значение массовой концентрации металла, рассчитанной по градуировочной зависимости, в минерализате холостой пробы по 10.1.3, мг/дм^3;

V_1 – объем минерализата, см^3;

$m_{пр}$ – масса навески донных отложений естественной влажности, г;

ω – влажность донных отложений.

11.2 Если при выполнении измерений минерализаты разбавляли или концентрировали, массовую долю металла в сухом остатке анализируемой пробы рассчитывают с учетом разбавления $X_р$, мг/кг с.о., по формуле 3, с учетом концентрирования $X_к$, мг/кг с.о., по формуле 4.

$$X_р = \left(\overline{C}_3 - \overline{C}_4\right) \frac{V_1 \cdot V_3}{m_{пр} \cdot (1-\omega) \cdot V_2}, \quad (3)$$

где $\overline{C}_3$ – среднее арифметическое значение массовой концентрации металла, рассчитанной по градуировочной зависимости, в разбавленном минерализате донных отложений, мг/дм^3;

$\overline{C}_4$ – среднее арифметическое значение массовой концентрации металла, рассчитанной по градуировочной зависимости, в разбавленном минерализате холостой пробы по 10.1.3, мг/дм^3;

V_2 – объем аликвоты минерализата для разбавления, см^3;

V_3 – объем мерной колбы, см^3.

$$X_к = \left(\overline{C}_5 - \overline{C}_6\right) \frac{V_1 \cdot V_4}{m_{пр} \cdot (1-\omega) \cdot 25}, \quad (4)$$

где $\overline{C}_5$ – среднее арифметическое значение массовой концентрации металла, рассчитанной по градуировочной зависимости, в сконцентрированном минерализате донных отложений, мг/дм^3;

$\overline{C}_6$ – среднее арифметическое значение массовой концентрации металла, рассчитанной по градуировочной зависимости, в сконцентрированном минерализате холостой пробы по 10.1.3, мг/дм^3;

25 – объем минерализата для концентрирования, см^3;

V_4 – объем мерной колбы, см^3.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерения массовой доли кадмия, кобальта, свинца и хрома в донных отложениях в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/кг с.о. } (P=0,95), \quad (5)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает предела повторяемости r $(2,77 \cdot \sigma_r)$, мг/кг с.о.; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2;

$\pm\Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерения данной массовой доли металла, мг/кг с.о. (см. таблицы 2,3).

Абсолютные погрешности результатов измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Наименьшие разряды числовых значений результатов измерений принимают такими же, как и наименьшие разряды числовых значений абсолютных погрешностей результатов измерений.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_л, \ (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \quad (6)$$

где $\pm\Delta_л$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/кг с.о.

12.3 Если полученный результат измерения менее нижней границы диапазона измерений массовой доли металла, допустимо представлять результат в виде

$$\overline{X} < X_н, \text{ мг/кг с.о. } (P=0,95), \quad (7)$$

где $X_н$ – нижняя граница диапазона измерений массовой доли металла, установленного для данной методики, мг/кг с.о. (см. таблицу 1).

12.4 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности повторяемости, погрешности).

13.1.2 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу донных отложений делят на две части и выполняют измерения каждой части в соответствии с разделом 10.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мг/кг с.о., рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (8)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений массовой доли металла в пробе донных отложений, мг/кг с.о.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мг/кг с.о., рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}27 \cdot \sigma_r, \quad (9)$$

где σ_r – показатель повторяемости для массовой доли металла в пробе, равной $(X_1 + X_2)/2$, мг/кг с.о. (см. таблицы 2,3).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \leq r_п. \quad (10)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (10) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. В случае превышения предела повторяемости поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.3.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

При выполнении контрольной процедуры добавку раствора ионов металла помещают в тефлоновый сосуд микроволновой системы к навеске пробы донных отложений перед выполнением минерализации по 10.1.

Для выполнения измерений способом пламенной атомизации вводят 1,0 $см^3$ основного градуировочного раствора ионов кадмия, кобальта, свинца и хрома. Для выполнения измерений способом электротермической атомизации используют 0,2 $см^3$ и 1,0 $см^3$ градуировочного образца № 1 в качестве добавки ионов кадмия и хрома соответственно, 0,5 $см^3$ градуировочного образца № 3 для добавки ионов кобальта и свинца.

13.3.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/кг с.о., рассчитывают по формуле

$$К_к = \overline{X}' - \overline{X} - C_д, \qquad (11)$$

где $\overline{X}'$ – среднее арифметическое значение двух результатов контрольного измерения массовой доли металла в пробе с известной добавкой $C_д$, мг/кг с.о.

13.3.3 Норматив контроля погрешности К, мг/кг с.о., рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{л\overline{X}'})^2 + (\Delta_{л\overline{X}})^2}, \qquad (12)$$

где $\Delta_{л\overline{X}'}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой доле металла в пробе донных отложений с известной добавкой $C_д$ и в рабочей пробе, мг/кг с.о.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{л\overline{X}'} = 0{,}84 \cdot \Delta_{\overline{X}'}$ и $\Delta_{л\overline{X}} = 0{,}84 \cdot \Delta_{\overline{X}}$, где $\Delta_{\overline{X}'}$ и $\Delta_{\overline{X}}$ – приписанные методике значения абсолютной погрешности, соответствующие массовой доле металла в пробе донных отложений с добавкой и рабочей пробе, соответственно, мг/кг с.о.

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \quad (13)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (13) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (13) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R, \quad (14)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости, мг/кг с.о. (см. таблицы 2, 3).

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5) или МИ 2881.

14.3 Проверку приемлемости проводят при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Ключевые слова: кадмий, кобальт, свинец, хром, донные отложения, микроволновая обработка, массовая концентрация, методика измерений, атомно-абсорбционный метод

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изм.	введения изм.

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 535.RA.RU.311345–2017

Методика измерений массовой доли кадмия, кобальта, свинца и хрома в донных отложениях атомно-абсорбционным методом с использованием микроволновой обработки проб,

разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр-т Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону

и регламентированная РД 52.24.535–2019 «Массовая доля кадмия, кобальта, свинца и хрома в донных отложениях. Методика измерений атомно-абсорбционным методом с использованием микроволновой обработки проб» на 33 с.,

аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга от 15.12.2015 г. № 4091.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

Показатели повторяемости, воспроизводимости и точности приведены в приложении на 2 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор М.М. Трофимчук

Главный метролог А.А. Назарова

Дата выдачи свидетельства 14.12.2017.

Приложение
к свидетельству № 535.RA.RU.311345-2017
об аттестации методики измерений массовой доли кадмия, кобальта, свинца и хрома в донных отложениях атомно-абсорбционным методом с использованием микроволновой обработки проб

Таблица 1 – Наименование измеряемого показателя, диапазоны измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности при принятой вероятности P=0,95 для выполнения измерений способом пламенной атомизации

Наименование металла	Диапазон измерений массовой доли металла X, мг/кг с. о.	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/кг с. о.	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/кг с. о.	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) ±Δ, мг/кг с. о.
Кадмий	От 6 до 50 включ.	0,13·X	0,13·X	0,25·X
Кобальт	От 10 до 40 включ.	0,22·X	0,31·X	0,61·X
Свинец	От 7 до 70 включ.	0,25·X	0,25·X	0,49·X
Хром	От 10 до 45 включ.	0,17·X	0,18·X	0,36·X

Таблица 2 – Наименование измеряемого показателя, диапазоны измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности при принятой вероятности P=0,95 для выполнения измерений способом электротермической атомизации

Наименование металла	Диапазон измерений массовой доли металла X, мг/кг с. о.	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/кг с. о.	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/кг с. о.	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) ±Δ, мг/кг с. о.
Кадмий	От 1 до 6 включ.	0,09·X	0,12·X	0,24·X
Кобальт	От 2 до 15 включ.	0,15·X	0,30·X	0,60·X
Свинец	От 2 до 7 включ.	0,08·X	0,20·X	0,40·X
Хром	От 1 до 10 включ.	0,18·X	0,21·X	0,41·X

Таблица 3 – Наименование измеряемого показателя, диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95 для выполнения измерений способом пламенной атомизации

Наименование металла	Диапазон измерений массовой доли металла X, мг/кг с. о.	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r_m, мг/кг с. о.	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в лаборатории) R_m, мг/кг с. о.
Кадмий	От 6 до 50 включ.	0,36·X	0,36·X
Кобальт	От 10 до 40 включ.	0,61·X	0,86·X
Свинец	От 7 до 70 включ.	0,69·X	0,69·X
Хром	От 10 до 45 включ.	0,47·X	0,50·X

Таблица 4 – Наименование измеряемого показателя, диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95 для выполнения измерений способом электротермической атомизации

Наименование металла	Диапазон измерений массовой доли металла X, мг/кг с. о.	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r_m, мг/кг с. о.	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в лаборатории) R_m, мг/кг с. о.
Кадмий	От 1 до 6 включ.	0,25·X	0,33·X
Кобальт	От 2 до 15 включ.	0,42·X	0,83·X
Свинец	От 2 до 7 включ.	0,22·X	0,55·X
Хром	От 1 до 10 включ.	0,50·X	0,58·X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности повторяемости).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.535-2019.

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

Заведующий лабораторией
методов и технических
средств анализа вод,
канд. хим. наук  Ю.А. Андреев

gost.e-ecolog.ru