МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.534–2019

МАССОВАЯ ДОЛЯ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА, МЕДИ, НИКЕЛЯ И ЦИНКА 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») 20.11.2018 и Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 09.01.2019

4 УТВЕРЖДЕН Руководителем Росгидромета 10.01.2019

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 22.03.2019 № 127

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ»
Свидетельство об аттестации методики измерений № 534.RA.RU.311345-2017 от 14.12.2017

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 23.01.2019 за номером РД 52.24.534-2019
Порядковый номер регистрации в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2019.33419

7 ВВЕДЕН 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 13
9.6 Установление градуировочных зависимостей 14
10 Порядок выполнения измерений 16
10.1 Подготовка и минерализация проб 16
10.2 Выполнение измерений 18
11 Обработка результатов измерений 21
12 Оформление результатов измерений 21
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 23
13.1 Общие положения 23
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 23
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 24
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 25

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.

Присутствие железа, марганца, меди, никеля и цинка в донных отложениях обусловлено непосредственным поступлением из водной толщи, куда соединения металлов попадают вследствие природных процессов химического выветривания, растворения горных пород и минералов, а также из атмосферных аэрозолей и осадков, загрязненных промышленными выбросами, сточных вод предприятий отраслей промышленности, коммунального и сельского хозяйства.

Процесс накопления и токсическое действие соединений 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).

Непосредственное влияние на процессы накопления металлов в донных отложениях оказывает форма их соединений в воде и во взвешенном веществе водоема. Осаждение малорастворимых сульфидов железа, марганца, меди, никеля и цинка напрямую связано с бактериальным восстановлением сульфатов вод до сероводорода (сульфатредукция). Такие донные отложения, как правило, имеют серовато-коричневый или черно-серый цвет (в присутствии больших количеств железа). Соединения металлов накапливаются также в виде железо-марганцевых оксидов, карбонатов, силикатов, органо-минеральных комплексов. При этом железо в большей степени связано с кристаллической матрицей осадка в виде нерастворимых гидроксидов Fe (III). Марганец является наиболее подвижным элементом, так как его карбонаты легко растворяются даже при незначительных изменениях в равновесии вода – взвешенное вещество или донные отложения, а труднорастворимый диоксид марганца MnO_2 является наиболее устойчивой и доминирующей формой марганца во взвешенных веществах, где преобладают, как правило, сорбированные формы других металлов. Никель в равных долях присутствует в минеральной и органической части донных отложений, а медь и цинк, в основном, – в органической части.

Значительные количества тяжелых металлов в донных отложениях являются одним из показателей высокой степени загрязнения водного объекта и представляют непосредственную опасность для гидробионтов. При определенных природных условиях (ветровое

взмучивание, изменение pH воды, минерализации и водности донных отложений) и в результате человеческой деятельности (рыбоводство и рыболовство, проведение дноуглубительных работ, дампинг и т.д.) тяжелые металлы могут переходить в водную толщу, вызывая ее вторичное загрязнение. Этому способствуют определенные химические и биохимические процессы в донных отложениях (диффузия ионов металлов из поровых вод, десорбция и комплексообразование).

Содержание металлов в донных отложениях малозагрязненных водных объектов в большинстве случаев находится в пределах от долей единиц до десятков миллиграммов в килограмме. Высокие массовые доли металлов, особенно марганца и железа, до 2000 и 6000 мг/кг соответственно и более, можно обнаружить в районах разработки рудных месторождений или в тех участках водного объекта, где происходит сброс сточных вод.

Различают общее (валовое) содержание железа, марганца, меди, никеля и цинка в донных отложениях, кислоторастворимую часть, наиболее близкую по величине к валовому содержанию, а также водорастворимые и подвижные формы металлов, выделяемые из образца с помощью специальных реагентов. Твердая фракция донных отложений состоит, в основном, из песка и глины, а также солей и гидроксидов металлов, нерастворимых в воде, но растворимых в кислотах, и включает так называемую поровую воду, содержащую растворенные хлориды и сульфаты металлов.

По механическому составу донные отложения делятся на песчаные, глинистые и илистые (с наибольшим содержанием органических веществ). Чаще всего донные отложения бывают смешанного типа, например, илистый песок, глинистый ил и т.д. В песчаных донных отложениях (с низкой сорбционной способностью) массовая доля меди, никеля и цинка составляет от десятых долей до нескольких единиц миллиграммов в килограмме, марганца – до нескольких десятков, железа – от нескольких сотен до тысячи и более миллиграммов в килограмме. Глинистые или илистые донные отложения (или соответственно смешанного типа) обладают высоким сорбционным сродством к металлам, содержание которых составляет от нескольких десятков до сотни миллиграммов в килограмме меди, никеля и цинка, до тысяч и десятков тысяч миллиграммов в килограмме марганца и железа соответственно.

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 ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА, МЕДИ, НИКЕЛЯ И ЦИНКА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ. Методика измерений атомно-абсорбционным методом с использованием микроволновой обработки проб

Дата введения – 2019–11–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой доли железа, марганца, меди, никеля и цинка в миллиграммах на килограмм сухого остатка (далее – мг/кг с.о.) в пробах донных отложений водных объектов в диапазонах, приведенных в таблице 1.

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

Наименование металла	Диапазоны измерений массовой доли металлов, мг/кг с.о.	
	Пламенная атомизация	Электротермическая атомизация
Железо	От 100 до 12000 включ.	-
Марганец	От 40 до 700 включ.	От 10 до 100 включ.
Медь	От 10 до 60 включ.	От 4 до 20 включ.
Никель	От 10 до 50 включ.	От 6 до 30 включ.
Цинк	От 10 до 250 включ.	От 2 до 15 включ.

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 Рекомендация. 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 и типовых нормативных документов - по РД 52.18.5 и дополнений к нему - ежегодно издаваемым информационным указателям нормативных документов.

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.
Железо	От 100 до 12000 включ.	0,17·X	0,17·X	0,33·X
Марганец	От 40 до 700 включ.	0,17 X	0,18·X	0,35·X
Медь	От 10 до 60 включ.	0,16·X	0,20·X	0,39·X
Никель	От 10 до 50 включ.	0,26·X	0,26·X	0,51·X
Цинк	От 10 до 250 включ.	0,27·X	0,27·X	0,53·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.
Марганец	От 10 до 100 включ.	0,12·X	0,17·X	0,34·X
Медь	От 4 до 20 включ.	0,34·X	0,34·X	0,67·X
Никель	От 6 до 30 включ.	0,30·X	0,30·X	0,59·X
Цинк	От 2 до 15 включ.	0,18·X	0,35·X	0,68·X

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

- при выполнении измерений способом пламенной атомизации для железа 30 мг/кг с.о., марганца 20 мг/кг с.о., меди и никеля 2 мг/кг с.о., цинка 5 мг/кг с.о.;
- при выполнении измерений способом электротермической атомизации для марганца, меди, никеля и цинка 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 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 железа, марганца, меди, никеля и цинка.

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 железа (III) ГСО 7766–2000 (далее – ГСО) или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 %.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава раствора ионов марганца (II) ГСО 7762–2000 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 %.

4.1.5 Государственный стандартный образец состава раствора ионов меди (II) ГСО 7764–2000, 8205–2002 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 %.

4.1.6 Государственный стандартный образец состава раствора ионов никеля (II) ГСО 7785–2000 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 %.

4.1.7 Государственный стандартный образец состава раствора ионов цинка (II) ГСО 7770–2000 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 %.

4.1.8 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.

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

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

4.1.11 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 1 или 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 $см^3$ – 4 шт., 25 $см^3$ – 4 шт.

4.1.12 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 $см^3$ – 2 шт.

4.1.13 Пробирки градуированные цилиндрические с завинчивающимися крышками, пластиковые или аналогичные любого типа вместимостью 5 $см^3$ – 5 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 Воронки В-36-80 ХС по ГОСТ 25336–82 или лабораторные пластиковые диаметром 25 мм – 4 шт.

4.1.16 Чаши по ГОСТ 19908–90 вместимостью 50 или 100 $см^3$ – 4 шт.

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

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

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

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

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

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

4.1.23 Шпатель или ложка лабораторные фарфоровые № 2 по ГОСТ 9147–80 или шпатель медицинский двусторонний прямой, длина 180 мм.

4.1.24 Пинцет лабораторный пластиковый или из нержавеющей стали с пластиковыми наконечниками, длина 105 или 125 см.

4.1.25 Лабораторная микроволновая система для разложения проб (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.

4.1.26 Центрифуга настольная ОПн-3 или аналогичная со скоростью вращения до 3000 оборотов/мин.

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

4.1.28 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.

4.1.29 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

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, изм. 2,3 ос.ч. 8-4.

4.2.3 Ацетилен растворенный по ГОСТ 5457–75 изм. № 1-3, 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 MGF (Sartorius) или аналогичные любого типа, диаметр 25 мм, удельный вес 52-55 $г/м^2$.

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

4.2.8 Кварцевый песок ОВС-025-1А по ГОСТ 22551–77 или аналогичный любого типа 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 п. 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой доли железа, марганца, меди, никеля и цинка основано на поглощении атомным паром металла резонансного излучения соответствующей лампы с полым катодом спектрофотометра с длиной волны λ_{Fe} = 248,3 нм, λ_{Mn} = 279,5 нм или 403,1 нм, λ_{Cu} = 324,8 нм, λ_{Ni} = 232,0 нм и λ_{Zn} = 213,9 нм. Измеряемое значение атомного поглощения 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 железа, марганца, меди, никеля и цинка 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, сжатыми горючими и инертными 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 водоема в настоящее время пробы отбирают из поверхностного слоя (от 1 до 3 см) донных отложений. При исследовании распределения 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 пластиковую 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 до состояния естественной влажности при комнатной температуре.

9.1.4 При отборе, предварительной обработке и хранении проб донных отложений особое внимание должно быть обращено на исключение загрязнения пробы стенками пробоотборника и тары для хранения. Транспортирование и хранение 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 4.1.28 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)

Приливают 250 $см^3$ концентрированной азотной кислоты к 250 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения раствора в плотно закрытой посуде не ограничен.

9.2.3 Раствор азотной кислоты, 1 %-ный

Приливают 1,8 $см^3$ концентрированной азотной кислоты к 250 $см^3$ дистиллированной воды. 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.

9.2.5 Очищенный кварцевый песок

Кварцевый песок для проведения измерений холостой пробы очищают от присутствующих 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 железа и марганца, которое не должно превышать значений нижней границы диапазона измерений массовой доли этих металлов.

9.3 Приготовление градуировочных растворов

9.3.1 Основные градуировочные растворы ионов железа, марганца, меди, никеля и цинка с массовой концентрацией 50,0 мг/дм^3

Для приготовления соответствующего основного градуировочного раствора ионов металла вскрывают соответствующую ампулу ГСО и ее содержимое переносят в сухую градуированную пробирку вместимостью 5 см^3. Отбирают 5,0 см^3 раствора ГСО с помощью сухой пипетки с одной отметкой и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Добавляют 1,0 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 ГСО не равна точно 1,00 мг/см^3, рассчитывают массовую концентрацию в основном градуировочном растворе в соответствии с концентрацией конкретного раствора ГСО.

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

9.3.2 Рабочие градуировочные растворы ионов марганца, меди, никеля и цинка с массовой концентрацией 10,0 мг/дм^3

Для приготовления соответствующего рабочего градуировочного раствора ионов металла отбирают 20,0 см^3 соответствующего основного градуировочного раствора ионов металла с помощью пипетки с одной отметкой, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки на колбе раствором азотной кислоты, 0,1 моль/дм^3, приготовленным по 9.2.4, перемешивают. Массовая концентрация ионов марганца, меди, никеля и цинка в рабочем градуировочном растворе составит 10,0 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 применения 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 концентрации железа, марганца, меди, никеля и цинка способом пламенной атомизации готовят градуировочные образцы № 1 – № 5.

Отбирают градуированными пипетками вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$ соответствующие объемы градуировочных растворов ионов железа, марганца, меди, никеля и цинка, 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 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	Объем градуировочного раствора по номерам градуировочных образцов, $см^3$				
	1	2	3	4	5
Железо	0,8	1,6	2,4	4,0	8,0
Марганец	0,5[1]	2,0[1]	2,0	6,0	10,0
Медь	0,5[1]	2,0[1]	1,0	2,0	4,0
Никель	0,5[1]	2,0[1]	1,0	2,0	4,0
Цинк	0,5[1]	1,0[1]	2,0[1]	5,0[1]	10,0[1]
[1] 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 градуировочныхобразцов, мг/$дм^3$				
	1	2	3	4	5
Железо	0,40	0,80	1,20	2,00	4,00
Марганец	0,05	0,20	1,00	3,00	5,00
Медь	0,05	0,20	0,50	1,00	2,00
Никель	0,05	0,20	0,50	1,00	2,00
Цинк	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00

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

Для выполнения измерений массовой концентрации марганца, меди, никеля и цинка способом электротермической атомизации готовят градуировочные образцы, используя градуировочный образец № 1 (см. таблицу 5) и рабочий градуировочный раствор ионов марганца.

Для приготовления градуировочных образцов при проведении измерений массовой концентрации меди и никеля в диапазоне от 2,0 до 20,0 мкг/дм^3 включительно в мерные колбы вместимостью 25 см^3 с помощью градуированных пипеток типа 1 вместимостью 1, 5 и 10 см^3 приливают 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 см^3 градуировочного образца № 1. Доводят до меток на колбах раствором азотной кислоты, 0,1 моль/дм^3, приготовленным по 9.2.5, перемешивают. При приготовлении градуировочных образцов следует использовать пипетки с номинальной вместимостью наиболее близкой к отмеряемым аликвотам градуировочного образца № 1 (например, для аликвоты объемом 2,5 см^3 берут градуированную пипетку вместимостью 5, а не 10 см^3). Массовая концентрация меди и никеля в полученных образцах составит соответственно 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 и 20,0 мкг/дм^3.

Для приготовления градуировочных образцов при проведении измерений массовой концентрации цинка в диапазоне от 0,10 до 1,0 мкг/дм^3 включительно в мерные колбы вместимостью 100 см^3 с помощью градуированных пипеток вместимостью 1 и 2 см^3 приливают 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 см^3 градуировочного образца № 1. Доводят до меток на колбах раствором азотной кислоты, 0,1 моль/дм^3, приготовленным по 9.2.5, перемешивают. Массовая концентрация цинка в полученных образцах составит соответственно 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 и 1,0 мкг/дм^3.

Для выполнения измерений массовой концентрации марганца готовят градуировочные образцы в диапазоне от 20,0 до 100,0 мкг/дм^3 включительно. В мерные колбы вместимостью 100 см^3 градуированной пипеткой типа 1 вместимостью 1 см^3 приливают 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 и 1,00 см^3 рабочего градуировочного раствора марганца с массовой концентрацией 10,0 мг/дм^3. Доводят до меток на колбах раствором азотной кислоты, 0,1 моль/дм^3, приготовленным по 9.2.5, перемешивают.

Массовая концентрация марганца в полученных образцах составит соответственно 20,0; 40,0; 60,0; 80,0 и 100,0 мкг/дм^3.

Массовые концентрации ионов металлов в градуировочных образцах рассчитывают в соответствии с конкретными массовыми концентрациями градуировочного образца № 1 и конкретного рабочего градуировочного раствора ионов марганца.

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

9.5 Подготовка атомно-абсорбционного спектрофотометра

9.5.1 Атомно-абсорбционный спектрофотометр готовят к работе в соответствии с техническим описанием или руководством по эксплуатации. Для определения железа, марганца, меди, никеля и цинка устанавливают в спектрофотометре 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 согласно описанию в руководстве по эксплуатации.

Измерения массовой концентрации железа выполняют на резонансной спектральной линии с длиной волны λ_{Fe} = 248,3 нм, марганца λ_{Mn} = 279,5 нм, меди λ_{Cu} = 324,8 нм, никеля λ_{Ni} = 232,0 нм и цинка λ_{Zn} = 213,9 нм.

9.5.3 Для выполнения измерений способом электротермической атомизации согласно руководству по эксплуатации подключают соответствующую определяемому металлу температурную программу нагрева электротермического атомизатора спектрофотометра, в котором размещают графитовую кювету. Выполняют специальную программу «Очистка», при этом измеренное значение атомного поглощения металла (далее – абсорбционность) должно быть не более 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 проведения измерений больших массовых концентраций металлов к меньшим.

Для выполнения измерений массовой концентрации цинка в атомизаторе спектрофотометра размещают кювету из высокоплотного графита, для выполнения измерений массовой концентрации марганца, меди и никеля – графитовую кювету с пиролитическим покрытием.

Измерения массовой концентрации марганца выполняют на резонансной спектральной линии с длиной волны λ_{Mn} = 403,1 нм, измерения массовой концентрации меди, никеля и цинка выполняют на резонансных спектральных линиях по 9.5.2.

9.6 Установление градуировочных зависимостей

9.6.1 Градуировочные зависимости устанавливают перед выполнением измерений массовой концентрации металлов в растворах проб после микроволновой обработки (далее – минерализатах), а также после замены спектральной лампы или графитовой кюветы в спектрофотометре.

9.6.2 Для установления градуировочных зависимостей железа, марганца, меди, никеля и цинка 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 градуировочных образцов № 1 – № 5 в порядке возрастания их массовых 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 железа, марганца, меди, никеля и цинка 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 металла способом пламенной атомизации

Наименование металла	Массовая концентрация металла, мг/дм^3	Допустимые расхождения между результатами измерений, %
Железо	От 0,40 до 1,2 включ. От 1,2 до 4,0 включ.	10 5
Марганец	От 0,05 до 0,20 включ. От 0,20 до 3,0 включ. От 3,0 до 5,0 включ.	15 10 5
Медь Никель	От 0,05 до 0,20 включ. От 0,20 до 1,0 включ. От 1,0 до 2,0 включ.	15 10 5
Цинк	От 0,05 до 0,10 включ. От 0,10 до 0,50 включ. От 0,50 до 1,0 включ.	15 10 5

Градуировочные зависимости абсорбционности (ось ординат) от массовой концентрации металла в мг/дм^3 (ось абсцисс) рассчитывают для каждого из металлов методом наименьших квадратов или с помо-

щью программного обеспечения спектрофотометра, используя средние значения аналитического сигнала.

9.6.3 Для установления градуировочных зависимостей марганца, меди, никеля и цинка с использованием электротермического способа атомизации выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала раствора холостого опыта (раствор азотной кислоты, 0,1 моль/дм^3, приготовленный по 9.2.5). Полученные результаты измерений усредняют, если они отличаются друг от друга не более чем на 25 % по отношению к среднему значению. Далее выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала меди и никеля в градуировочных образцах с массовой концентрацией ионов металла в диапазоне от 2,0 до 20,0 мкг/дм^3 включительно; аналитического сигнала цинка в градуировочных образцах с массовой концентрацией ионов металла в диапазоне от 0,10 до 1,0 мкг/дм^3 включительно и аналитического сигнала марганца в градуировочных образцах с массовой концентрацией ионов металла в диапазоне от 20,0 до 100,0 мкг/дм^3 включительно – 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 марганца, меди, никеля и цинка в каждом градуировочном 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 металла способом электротермической атомизации

Наименование металла	Массовая концентрация металла, мкг/дм^3	Допустимые расхождения между результатами измерений, %
Марганец	От 20,0 до 40,0 включ.	20
	От 40,0 до 60,0 включ.	10
	От 60,0 до 100,0 включ.	7
Медь Никель	От 2,0 до 5,0 включ.	20
	От 5,0 до 10,0 включ.	10
	От 10,0 до 20,0 включ.	7
Цинк	От 0,10 до 0,25 включ.	20
	От 0,25 до 0,75 включ.	10
	От 0,75 до 1,0 включ.	7

Градуировочные зависимости 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 проб

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 по две приблизительно одинаковые (с разницей не более ±0,015 г) навески массой от 0,200 до 0,500 г (от 0,350 г для выполнения измерений меди и никеля пламенным способом атомизации) в сухие и чистые, предварительно взвешенные тефлоновые сосуды лабораторной микроволновой системы. Одновременно отбирают навеску донных отложений массой от 1 до 2 г для определения влажности проб по 10.1.4. 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 (ил песчанистый или глинистый) рекомендуется выполнять из массы навесок 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 непосредственно 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 с помощью воронок вместе с нерастворившимся остатком переносят в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$. Если в лаборатории отсутствует спектрофотометр с атомизацией в пламени, минерализаты переносят в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ для выполнения измерений 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 со скоростью 3000 оборотов/мин или фильтруют 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 подготовки по 10.1.2 проводят две навески очищенного кварцевого песка, аналогичные навескам пробы.

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

10.1.4 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 донных отложений по 10.1.2 в доведенный до постоянной массы стаканчик для взвешивания отбирают навеску той же пробы массой от 1 до 2 г. Стаканчик с навеской выдерживают в сушильном шкафу 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 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.

10.2 Порядок выполнения измерений

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

10.2.2 Для проведения измерений способом пламенной атомизации минерализаты с помощью распылителя вводят в воздушно-ацетиленовое пламя горелки спектрофотометра в соответствии с руководством по эксплуатации и выполняют не менее двух измерений массовой концентрации металла в каждом.

Полученные результаты измерения массовой концентрации металла для каждого из двух минерализатов усредняют между собой, если

расхождения между ними по отношению к среднему арифметическому не превышают относительных значений, приведенных в таблице 6.

10.2.3 Если полученные значения массовой концентрации железа, марганца и цинка превышают массовую концентрацию этих металлов в градуировочном растворе № 5 (см. таблицу 5), минерализаты 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 дистиллированной водой, перемешивают. Кратность разбавления минерализата (соотношение объемов аликвоты минерализата и мерной колбы) выбирают таким образом, чтобы полученная массовая концентрация металла соответствовала массовой концентрации средней части градуировочного диапазона, приведенного в таблице 5.

10.2.4 Если в лаборатории отсутствует спектрофотометр с электротермической атомизацией, минерализаты, для которых получены значения массовой концентрации железа, марганца, меди, никеля и цинка менее 0,05 $мг/дм^3$, перед проведением измерений способом пламенной атомизации концентрируют упариванием. Аликвоту минерализата объемом 25 $см^3$ помещают в кварцевую чашу вместимостью 50 или 100 $см^3$, нагревают на электроплитке, подбирая положение регулятора так, чтобы раствор не кипел, а испарялся, до остаточного объема 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 10.2.2.

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

10.2.5 Для выполнения измерений способом электротермической атомизации минерализаты с помощью автоматического или ручного дозатора помещают в графитовую кювету атомизатора спектрофотометра в соответствии с руководством по его эксплуатации и 9.5.3, выполняют не менее двух измерений массовой концентрации металла в каждом.

Перед выполнением измерений массовой концентрации меди, никеля и цинка минерализат 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 выбирают таким образом, чтобы полученная массовая концентрация металла соответство-

вала массовой концентрации средней части соответствующего градуировочного диапазона по 9.4.2.

Полученные результаты измерения массовой концентрации марганца, меди, никеля и цинка для каждого из двух минерализатов усредняют, если расхождения между ними по отношению к среднему арифметическому не превышают относительных значений, приведенных в таблице 7.

10.2.6 При получении значения расхождения между результатами измерений массовой концентрации металла в минерализатах более допустимого (см. таблицы 6 и 7) поступают по 9.6.4.

10.2.7 В процессе микроволнового нагревания проб донных отложений с азотной кислотой и пероксидом водорода происходит разрушение твердой фазы пробы, т.е. растворение солей, в том числе силикатов металлов и оксидов, а также разложение органических веществ и их комплексов с металлами. В раствор полностью переходят кислоторастворимые формы железа, марганца, меди, никеля и цинка, 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 марганца, меди, никеля и цинка в процессе атомизации минерализата приводит к возникновению фонового (неатомного) поглощения. Превышение массового соотношения железо – определяемый металл к марганцу в 500 раз, к никелю и меди в 1000 и более приводит в случае марганца и никеля к увеличению аналитического сигнала металла на 10 % и более, в случае меди – к уменьшению на такое же значение. 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 поливалентные металлы (железо и марганец) должны находиться в одной и той же степени окисления, соответственно Fe (III) и Mn (II), что обеспечивается использованием в качестве ГСО азотнокислых растворов ионов Fe (III) и Mn (II) и условиями подготовки проб к выполнению измерений.

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

11 Обработка результатов измерений

11.1 Массовую долю железа, марганца, меди, никеля и цинка X, мг/кг с.о., в сухом остатке пробы 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 железа, марганца, меди, никеля и цинка 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 $r(2,77 \cdot \sigma_r)$; 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 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 и 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 разделами 10.1 и 10.2.

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, мг/кг с.о.

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

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (9)$$

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

$$r_к \le r_п. \quad (10)$$

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 перед выполнением минерализации по 10.1.2. Для выполнения измерений способом пламенной атомизации вводят 1,0 $см^3$ основного градуировочного раствора ионов железа или 2,0 $см^3$ рабочего градуировочного раствора ионов марганца, меди, никеля и цинка. Для выполнения измерений способом электротермической атомизации в качестве добавки применяют градуировочный образец № 3: для марганца 2,0 $см^3$, меди или никеля 1,0 $см^3$, цинка 0,1 $см^3$.

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

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

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

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

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 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 $\Delta_{л\overline{x}} = 0{,}84 \cdot \Delta_{\overline{X}}$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений,

где $\Delta_{\overline{x}'}$ и $\Delta_{\overline{X}}$ – приписанные методике значения абсолютной погрешности, соответствующие массовой доле металла в пробе с добавкой и рабочей пробе, соответственно, мг/кг с.о.

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| К_к | \le К, \quad (13)$$

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

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

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: железо, марганец, медь, никель, цинк, донные отложения, микроволновая обработка, атомно-абсорбционный метод, массовая концентрация, методика измерений

Лист регистрации изменений

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

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 № 534.RA.RU.311345-2017

Методика измерений массовой доли железа, марганца, меди, никеля и цинка 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 52.24.534-2019 «Массовая доля железа, марганца, меди, никеля и цинка в донных отложениях. Методика измерений атомно-абсорбционным методом с использованием микроволновой обработки проб» на 32 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 № 534.RA.RU.311345-2017

об аттестации методики измерений массовой доли железа, марганца, меди, никеля и цинка 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) $\pm\Delta$, мг/кг с. о.
Железо	От 100 до 12000 включ.	$0,17 \cdot X$	$0,17 \cdot X$	$0,33 \cdot X$
Марганец	От 40 до 700 включ.	$0,17 \cdot X$	$0,18 \cdot X$	$0,35 \cdot X$
Медь	От 10 до 60 включ.	$0,16 \cdot X$	$0,20 \cdot X$	$0,39 \cdot X$
Никель	От 10 до 50 включ.	$0,26 \cdot X$	$0,26 \cdot X$	$0,51 \cdot X$
Цинк	От 10 до 250 включ.	$0,27 \cdot X$	$0,27 \cdot X$	$0,53 \cdot X$

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) $\pm\Delta$, мг/кг с. о.
Марганец	От 10 до 100 включ.	$0,12 \cdot X$	$0,17 \cdot X$	$0,34 \cdot X$
Медь	От 4 до 20 включ.	$0,34 \cdot X$	$0,34 \cdot X$	$0,67 \cdot X$
Никель	От 6 до 30 включ.	$0,30 \cdot X$	$0,30 \cdot X$	$0,59 \cdot X$
Цинк	От 2 до 15 включ.	$0,18 \cdot X$	$0,35 \cdot X$	$0,68 \cdot X$

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.
Железо	От 100 до 12000 включ.	$0,47 \cdot X$	$0,47 \cdot X$
Марганец	От 40 до 700 включ.	$0,47 \cdot X$	$0,50 \cdot X$
Медь	От 10 до 60 включ.	$0,44 \cdot X$	$0,55 \cdot X$
Никель	От 10 до 50 включ.	$0,72 \cdot X$	$0,72 \cdot X$
Цинк	От 10 до 250 включ.	$0,75 \cdot X$	$0,75 \cdot X$

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.
Марганец	От 10 до 100 включ.	$0,33 \cdot X$	$0,47 \cdot X$
Медь	От 4 до 20 включ.	$0,94 \cdot X$	$0,94 \cdot X$
Никель	От 6 до 30 включ.	$0,83 \cdot X$	$0,83 \cdot X$
Цинк	От 2 до 15 включ.	$0,50 \cdot X$	$0,97 \cdot X$

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- 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).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.534-2019.

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