МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.04.167–2018

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ И ЦИНКА В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ И АЭРОЗОЛЯХ

Методика измерений атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени

Санкт-Петербург
2018

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Главная геофизическая обсерватория им. А.И.Воейкова» (ФГБУ «ГГО»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ А.И. Полищук (руководитель разработки), Н.А. Першина (ответственный исполнитель)

3 СОГЛАСОВАН с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 28.05.2018; с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 14.06.2018;

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 15.06.2018

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 20.07.2018 № 324

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ»

Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № С167.RA.RU.311345−2017 от 09.08.2017

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 28.06.2018 за номером РД 52.04.167– 2018

7 ВЗАМЕН РД 52.04.167–88 «Методические указания. Измерение содержания металлов в атмосферных осадках и аэрозолях атомно-абсорбционным методом»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2028 год

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ – 10 лет

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 3
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам 4
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 4
4.2 Реактивы и материалы 6
5 Метод измерений 7
6 Требования безопасности и охраны окружающей среды 8
7 Требования к квалификации операторов 8
8 Требования к условиям измерений 9
9 Отбор и хранение проб 10
10 Подготовка к выполнению измерений 10
10.1 Приготовление растворов и реактивов 10
10.2 Приготовление градуировочных растворов 11
10.3 Подготовка проб атмосферных осадков и аэрозолей 14
10.4 Подготовка ААС 14
10.5 Установление градуировочной зависимости 15
10.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики 16
10.7 Порядок выполнения измерений 17
11 Вычисление и оформление результатов измерений 18
12 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 19
12.1 Общие положения 19
12.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 20
12.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 21
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления стандартных образцов для установления градуировочных характеристик и контроля точности измерений массовой концентрации кальция, магния и цинка ААС методом с атомизацией в пламени 23
Библиография 37

Введение

С развитием и совершенствованием системы мониторинга в целом изменяются требования к методическому обеспечению. В последние годы все большее внимание уделяется вопросам обеспечения качества анализа, совершенствованию уже существующих методик с целью повышения достоверности и сопоставимости получаемой информации в системе мониторинга окружающей среды.

В 1991 году был введен в действие РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы», в который были включены методы определения кальция, магния, цинка в атмосферных осадках и аэрозолях атомно-абсорбционным методом. В качестве средства измерений использовался атомно-абсорбционный спектрометр (ААС) типа «Сатурн». Обработка полученных результатов проводилась вручную, что сказывалось на качестве, получаемой информации. В РД 52.04.186-89 отсутствует оценка метрологических характеристик (воспроизводимости, правильности и точности).

В настоящее время применяются более совершенные ААС, управляемые от компьютера с помощью программного обеспечения, что позволяет значительно снизить трудоемкость, а также повысить точность и чувствительность определения. В связи с этим потребовались существенные коррективы текста с учетом изменения средства измерений, добавление и уточнение некоторых операций, недостаточно четко изложенных в предыдущей редакции методики.

В настоящий руководящий документ добавлены процедуры оперативного контроля погрешностей, алгоритмы которых позволяют не только обнаружить ошибки оператора, непригодность или загрязнение реактивов, но и оценить применимость методики для анализа атмосферных осадков и аэрозолей.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ И ЦИНКА В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ И АЭРОЗОЛЯХ

Методика измерений атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени

Дата введения – 2018-08-01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее - методика) массовой концентрации кальция, магния и цинка атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени в пробах атмосферных осадков в диапазоне: кальций от 0,10 до 5,0 мг/дм^3; магний и цинк – от 0,10 до 2,00 мг/дм^3 и аэрозолей в диапазоне: кальций, от 0,10 до 2,00 мг/дм^3, магний и цинк – от 0,05 до 1,00 мг/дм^3.

Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за химическим составом атмосферных осадков и аэрозолей.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.0.004–2015 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004–91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005–88 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 12.4.009–83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

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

РД 52.04.186–89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы

Примечания

1 Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, А.3 и А.4 (приложение А).

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 дополнениям к нему - ежегодно издаваемым информационным указателям нормативных документов.

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 при доверительной вероятности P=0,95 соответствуют характеристикам, приведенным в таблице 1.

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.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого металла	Диапазон измерений массовой концентрации X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\delta$, мг/дм^3
Атмосферные осадки					
Кальций	От 0,10 до 5,00 включ.	0,1•X	0,1•X	0,07•X	0,2•X
Магний	От 0,10 до 2,00 включ.	0,05•X	0,05•X	0,02•X	0,1•X
Цинк	От 0,10 до 2,00 включ.	0,07•X	0,07•X	0,04•X	0,14•X
Аэрозоли					
Кальций	От 0,10 до 2,00 включ.	0,07•X	0,08•X	0,08•X	0,16•X
Магний	От 0,05 до 1,00 включ.	0,07•X	0,07•X	0,04•X	0,14•X
Цинк	От 0,05 до 1,00 включ.	0,07•X	0,07•X	0,04•X	0,13•X

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

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

4.1.1 Атомно-абсорбционный спектрометр (ААС) с пламенным атомизатором типа «КВАНТ 2А» по ТУ 4434–030–29903757–2009 – 1 шт.

4.1.2 Комплект спектральных ламп с полым катодом типа KCG–1 по ГКНЖ 11.00.000.ТО – 1 комплект.

4.1.3 Весы неавтоматического действия высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, действительная цена деления 0,001 г или 0,01 г – 1 шт.

4.1.4 Низкотемпературная лабораторная электропечь типа SNOL 67/350 – 1 шт.

4.1.5 Колбы мерные исполнения 1, 2-го класса точности по ГОСТ 1770–74 вместимостью: 50 $см^3$ – 6 шт., 100 $см^3$ – 6 шт., 200 $см^3$ – 6 шт., 250 $см^3$ – 2 шт., 500 $см^3$ – 2 шт., 1000 $см^3$ – 2 шт.

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

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

4.1.8 Дозаторы пипеточные со сменным наконечником 2-го класса точности типа ДПВ-1 по ТУ 9452-001-3318998-2007 с объемом дозирования от 40 до 200 $мм^3$ – 1 шт.; от 200 до 1000 $мм^3$ – 1 шт.

4.1.9 Наконечник одноканальный вместимостью от 0,2 до 50 мм^3 к дозатору пипеточному – 1000 шт.

4.1.10 Цилиндры исполнения 1, 1-го класса точности по ГОСТ 1770-74, вместимостью: 50 см^3 – 3 шт., 100 см^3 – 3 шт., 500 см^3 – 1 шт., 1000 см^3 – 1 шт.

4.1.11 Стаканы лабораторные ТС с делениями по ГОСТ 23932-90, вместимостью: 100 см^3 – 5 шт., 250 см^3 – 5 шт., 400 см^3 – 2 шт., 600 см^3 – 1 шт., 800 см^3 – 1 шт., 1000 см^3 – 4 шт.

4.1.12 Колбы конические плоскодонные с делением по ГОСТ 8682-93 вместимостью 100 см^3 – 50 шт.

4.1.13 Воронки лабораторные типа В диаметром 100 мм по ГОСТ 25336-82 – 10 шт.

4.1.14 Чашки биологические ЧБН -1-60-12 (Петри) исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 – 10 шт.

4.1.15 Стаканчики для взвешивания СВ–24/10 по ГОСТ 25336–82 – 10 шт.

4.1.16 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

4.1.17 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) по ГОСТ Р 50962-96 вместимостью:

100 см^3 – 20 шт., 250 см^3 – 50 шт., 500 см^3 – 100 шт., 1000 см^3 – 50 шт.

4.1.18 Палочка стеклянная по ГОСТ 27460-87 – 1 шт.;

4.1.19 Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водных растворов ионов определяемых металлов:

- ГСО 8065-94 (кальций);
- ГСО 7190-95 (магний);
- ГСО 8053-94 (цинк).

4.1.20 Холодильник бытовой – 1 шт.

Примечание - Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Цинк гранулированный по ТУ 6-09-5294-86, ч.д.а. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Кальций хлористый по ГОСТ 450–77, ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.3 Кальций углекислый по ГОСТ 4530–76, х. ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.4 Магний сернокислый 7-водный по ГОСТ 4523 –77, х. ч. (при отсутствии ГСО).

4..2.5 Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 4461–77, х. ч.

4.2.6 Кислота соляная по ГОСТ 3118–77, х. ч.

4.2.7 Ацетилен технический растворенный по ГОСТ 5457–75, марки А.

4.2.8 Лантан азотнокислый, по ТУ 6–09–4676–83, х. ч.

4.2.9 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

4.2.10 Вода деионизованная на установке для финальной очистки воды по ГОСТ 25661-83 с удельным сопротивлением не менее 18,2 Мом.

4.2.11 Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962-2013.

4.2.12 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-95.

4.2.13 Фильтровальная бумага диаметром 180 мм по ГОСТ 12026-76.

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

5 Метод измерений

Измерения массовой концентрации кальция, магния и цинка в атмосферных осадках и аэрозолях выполняют методом атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенной атомизацией. Атомно-абсорбционный анализ основан на поглощении резонансного излучения элемента его невозбужденными атомами, находящимися в свободном состоянии, т.е. в состоянии «атомного пара». В результате поглощения квантов света валентные электроны атома возбуждаются и переходят из основного состояния на ближайшее возбужденное, а резонансное излучение, проходящее через слой «атомного пара», ослабляется в соответствии с основным законом светопоглощения (законом Бугера-Ламберта-Бера).

Пламенный атомизатор представляет собой горелку со щелевидной насадкой, выполняющей роль кюветы для атомизируемой пробы. Такие горелки обеспечивают стабильное и безопасное пламя, имеющее температуру от 800 °С до 3000 °С, достаточную для атомизации большинства элементов. Они обеспечивают хорошую воспроизводимость (S_r = 0,005–0,05) и низкие пределы обнаружения (от 10^{-6} % до 10^{-7} %) элементов. Пламенная атомизация с использованием низкотемпературных пламен значительно уменьшает возможность появления поглощаемого резонансного излучения самого атомизируемого вещества, обеспечивает достаточно высокую скорость анализа при небольшой трудоемкости работы. В качестве источников резонансного излучения используют лампы с полым катодом, испускающие излучение, состоящее из дискретных линий металла катода и газа наполнителя [1] – [3].

6 Требования безопасности и охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации кальция, магния, цинка в пробах атмосферных осадков и аэрозолей необходимо соблюдать правила по технике безопасности на сети наблюдений Росгидромета [4].

6.2 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и быть обеспечено средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Обучение работников безопасности труда осуществлять по ГОСТ 12.0.004.

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

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

6.5 Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

6.6 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

6.7 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

7.1 К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим профессиональным образованием, имеющих стаж работы в лаборатории не менее шести месяцев, прошедших соответствующую подготовку согласно ГОСТ 12.0.004.

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

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха,°С ……22±5;
- атмосферное давление, кПа……от 84 до 106;
- относительная влажность воздуха при 25 °С, %, не более…… 80;
- напряжение в сети……(220 ± 10) В;
- частота переменного тока в сети……(50 ± 1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

9.1 Отбор проб атмосферных осадков выполняют в соответствии с РД 52.04.186, Ч. II, 2.1, 2.2 и 2.3.

9.2 Отбор проб аэрозолей выполняют в соответствии с РД 52.04.186, Ч. II, 3.4.

9.3 Пробы перед анализом фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» или через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 %-ном растворе азотной кислоты и двукратным кипячением в дистиллированной воде. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают.

9.4 Транспортируют пробы в плотно закрытой полиэтиленовой посуде и хранят в холодильнике.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор азотной кислоты 1:1

К 500 $см^3$ ультрачистой воды, помещенной в полиэтиленовую посуду вместимостью 1000 $см^3$ приливают при постоянном помешивании 500 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Используют при приготовлении градуировочных растворов.

10.1.2 Раствор азотной кислоты 1:200

Отбирают мерной пипеткой с одной меткой 10 $см^3$ раствора азотной кислоты 1:1, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят ультрачистой водой до метки. Используют при приготовлении градуировочных растворов.

10.1.3 Раствор азотной кислоты, 1 %-ный

В мерную колбу, вместимостью 500 $см^3$ приливают приблизительно 100 $см^3$ ультрачистой воды, отбирают градуированной пипеткой 7,7 $см^3$ концентрированной азотной кислоты переносят в мерную колбу и доливают ультрачистой водой до метки. Раствор используют для отмывки фильтров.

10.1.4 Раствор соляной кислоты 1:1

К 500 $см^3$ ультрачистой воды, помещенной в полиэтиленовую посуду вместимостью 1000 $см^3$, приливают при постоянном помешивании 500 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Используют при приготовлении градуировочных растворов.

10.1.5 Лантан азотнокислый 0,02 моль/дм^3 (модификатор)

Раствор готовят растворением 10 г реактива в ультрачистой воде в мерной колбе вместимостью 100 см^3.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления, готовят из ГСО или реактивов в соответствии с приложением А.

10.2.2 В случае использования ГСО промежуточные и рабочие градуировочные растворы готовят в соответствии с инструкцией по применению ГСО.

10.2.3 Для всех градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 2 % относительно приписанного значения массовой концентрации кальция, магния и цинка.

10.2.4 При отсутствии ГСО для приготовления градуировочных растворов следует использовать чистые металлы и соли с содержанием основного вещества не менее 100 % в соответствии с приложением А.

10.2.5 Массовые концентрации рабочих градуировочных растворов определяемых металлов в атмосферных осадках приведены в таблице 2.

Таблица 2

Наименование металла	Номер рабочего градуировочного раствора					
	1	2	3	4	5	6
	Массовая концентрация, мг/дм^3					
Кальций	0,10	0,20	0,50	1,00	2,00	5,00
Магний, цинк	0,10	0,20	0,50	1,00	2,00	-

Приготовление рабочих градуировочных растворов проводится в соответствии с таблицей 3. Указанные в ней объемы промежуточных рас-

творов кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 10,0 и 50,0 мг/дм^3 вносят в мерные колбы вместимостью 200 см^3 и доводят ультрачистой водой до метки.

Таблица 3

Наименование металла	Номер рабочего градуировочного раствора					
	1	2	3	4	5	6
	Массовая концентрация исходного раствора, мг/дм^3					
	10,0 мг/дм^3		50,0 мг/дм^3			
	Отбираемый объем промежуточного раствора, см^3					
Кальций	2,00	4,00	2,00	4,00	8,00	20,00
Магний, цинк	2,00	4,00	2,00	4,00	8,00	-

10.2.6 Массовые концентрации рабочих градуировочных растворов определяемых металлов в аэрозолях приведены в таблице 4. Приготовление градуировочных растворов для определения массовой концентрации металлов в аэрозолях проводится в соответствии с таблицей 5. Для этого помещают чистые фильтры в чаши Петри (каждый фильтр отдельно), вносят в центр фильтра градуированной пипеткой 0,2 см^3 ректификованного этилового спирта. Затем, руководствуясь таблицей 5, соответствующим дозатором одноканальным на каждый фильтр вносят соответствующее количество раствора стандартного образца (СО1 или СО2) с массовой концентрацией 10,0 и 50,0 мг/см^3 ионов кальция, магния и цинка. Высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 ^{0}С. Закрывают чаши Петри крышками и охлаждают в эксикаторе. Фильтр помещают в коническую колбу вместимостью 50 см^3, смачивают 1 см^3 этилового спирта ректификованного. В колбы с фильтрами приливают по 20 см^3 ультрачистой воды, тщательно взбалтывают и оставляют на сутки.

Т а б л и ц а 4 – Массовые концентрации рабочих градуировочных растворов определяемых металлов в аэрозолях

Наименование металла	Номер рабочего градуировочного раствора				
	1	2	3	4	5
	Массовая концентрация, мг/дм^3				
Кальций	0,10	0,20	0,50	1,00	2,00
Магний, цинк	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00

Т а б л и ц а 5

Наименование металла	Номер рабочего градуировочного раствора				
	1	2	3	4	5
Кальций	Массовая концентрация исходного раствора, мг/дм^3				
	10,0 мг/дм^3	50,0 мг/дм^3			
	Отбираемый объем промежуточного раствора, см^3				
	0,200	0,080	0,200	0,400	0,800
Магний, цинк	Массовая концентрация исходного раствора, мг/дм^3				
	10,0 мг/дм^3		50,0 мг/дм^3		
	Отбираемый объем промежуточного раствора, см^3				
	0,100	0,200	0,080	0,200	0,400

10.2.7 При определении кальция непосредственно перед измерением к 50 см^3 деионизованной воды добавляют 2,0 см^3 раствора азотнокислого лантана (10.1.5). При определении магния и цинка в качестве раствора для холостого определения используют деионизованную воду.

10.2.8 Для холостого измерения концентраций металлов в аэрозолях готовят холостую пробу. Для этого 10 неэкспонированных фильтров от каждой поступившей партии помещают в коническую колбу вместимостью 50 см^3, смачивают 1 см^3 этилового спирта ректификованного, приливают 25 см^3 ультрачистой воды, тщательно взбалтывают и оставляют на сутки. Это значение, пересчитанное на среднее содержание металлов в одном фильтре, вычитают из результатов, полученных при анализе проб.

10.3 Подготовка проб атмосферных осадков и аэрозолей

10.3.1 Подготовка проб атмосферных осадков

При определении кальция с целью повышения чувствительности анализа непосредственно перед измерением в пробы атмосферных осадков объемом 10 $см^3$ добавляют 0,4 $см^3$ раствора азотнокислого лантана, приготовленного согласно 10.1.5.

10.3.2 Подготовка проб аэрозолей

Экспонированный фильтр помещают в коническую колбу вместимостью 50 $см^3$, смачивают 1 $см^3$ этилового спирта, ректификованного. В колбу с фильтром приливают 25 $см^3$ ультрачистой воды, тщательно взбалтывают и оставляют на сутки. При определении кальция с целью повышения чувствительности анализа непосредственно перед измерением к 25 $см^3$ подготовленной пробы атмосферного аэрозоля холостого и градуировочных растворов добавляют 1,0 $см^3$ раствора лантана азотнокислого, приготовленного согласно 10.1.5.

10.4 Подготовка ААС

ААС настраивают в соответствии с инструкцией к прибору в режиме пламенной атомизации (таблица 6). При управлении ААС от компьютера условия измерения обеспечиваются программным управлением.

Т а б л и ц а 6 – Приблизительные условия настройки ААС для измерения концентраций кальция, магния и цинка в пробах атмосферных осадков и аэрозолях

Наименование металла	Длина волны, λ, нм	Ацетилен-воздух				Ток лампы, μА
		Расход ацетилена, л/мин	Длина горелки, мм	Высота горелки, мм	Ширина щели горелки, мм	
Кальций	422,7	1,4	100	11,0	0,5-0,8	100
Магний	285,2	0,9	100	7,0	0,5-0,8	75
Цинк	213,10	1,2	100	7,0	0,5-0,8	75

10.5 Установление градуировочной зависимости

С целью повышения чувствительности анализа при определении кальция непосредственно перед измерением в стандартные растворы объемом 50 $см^3$ добавляют 2,0 $см^3$ раствора азотнокислого лантана.

Выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала градуировочного раствора с нулевой концентрацией определяемого металла (холостой опыт) не менее двух измерений аналитического сигнала градуировочных растворов в порядке возрастания их концентраций. По полученным данным устанавливают градуировочную зависимость в координатах: концентрация определяемого металла в $мг/дм^3$ – величина аналитического сигнала в единицах атомной абсорбции графически.

При управлении ААС от персонального компьютера все установки и построения градуировочных зависимостей проводятся автоматически.

10.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Средствами контроля являются градуировочные образцы, используемые для установления градуировочной зависимости (не менее трех образцов). Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении следующих условий

$$|X\text{-}C_г| \le \sigma_R \text{ или } |X\text{-}C_г| \le d, \quad (1)$$

где X – результат контрольного измерения концентрации или содержания металла в градуировочном образце, мг/дм^3;

$C_г$ – приписанное значение массовой концентрации или содержания определяемого металла в градуировочном образце, мг/дм^3;

σ_R – показатель воспроизводимости для концентрации металла, равной $C_г$, мг/дм^3 (см. таблицу 1);

d –допустимое расхождение между измеренным и приписанным значением содержания в градуировочном образце (значения d приводятся в таблице 7).

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия выясняют причины нестабильности, повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость.

Таблица 7 – Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями содержания металла в пробе при контроле стабильности градуировочной зависимости

Наименование металла	Приписанное значение содержания металла в пробе, мг/дм^3					
	0,100	0,200	0,500	1,000	2,000	5,000
	Допустимое расхождение, пробе, мг/дм^3					
Кальций	0,005	0,004	0,001	0,025	0,013	0,046
Магний	0,003	0,005	0,0003	0,020	0,013	-
Цинк	0,004	0,004	0,001	0,011	0,012	-

При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями концентрации или содержания металла в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение. Если же все значения имеют одинаковый знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

10.7 Порядок выполнения измерений

На ААС с аналоговой регистрацией аналитического сигнала измеряют абсорбционность проб, а на ААС с цифровой регистрацией – концентрацию определяемого металла. При этом в обоих случаях для контроля чувствительности, периодически, через 10 циклов атомизации проб, измеряют абсорбционность градуировочного раствора с максимальной концентрацией определяемого металла.

Если полученный результат оказывается заниженным относительно величины, полученной при градуировке более чем на 10 %, измерение абсорбционности повторяют.

Если величина аналитического сигнала пробы выше аналитического сигнала последней точки градуировочной зависимости, пробу разбавляют деионизованной водой таким образом, чтобы величина аналитического сигнала от разбавленной пробы соответствовала примерно середине диапазона градуировочной зависимости и повторяют измерение.

11 Вычисление и оформление результатов измерений

11.1 Массовую концентрацию каждого металла X, мг/дм^3, в анализируемой пробе атмосферных осадков рассчитывают по формуле

$$X=C_г, \quad (2)$$

где $C_г$ – приписанное значение массовой концентрации или содержания определяемого металла, в градуировочной образце, мг/дм^3.

11.2 Результат измерения массовой концентрации определяемого металла в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, \text{ при (P=0,95)}, \quad (3)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, мг/дм^3, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2{,}77\sigma_r$).

$\pm\Delta$ – границы характеристики погрешности измерения данной массовой концентрации металла, мг/дм^3.

11.3 Допустимо представлять результат в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_л, \text{ мг/дм}^3, \text{ при (P=0,95)}, \quad (4)$$

где $\pm\Delta_л$ – границы характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в конкретной лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм^3.

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л=0,84\Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

11.4 Результаты измерений оформляют записью в журнале по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

Численные значения результата измерений должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности; последние не должны содержать более двух значащих цифр.

11.5 Массовую концентрацию металла X', мкг/м^3, в аэрозоле рассчитывают по формуле

$$X' = \frac{(C_1 - C_0)\cdot V_1}{V_0}, \quad (5)$$

где C_1 – массовая концентрация металла, найденная в пробе после экспонирования, мкг/дм^3;

C_0 – массовая концентрация металла в пробе с неэкспонированным фильтром, мкг/дм^3;

V_1 – объем экстрагирующего раствора, дм^3;

V_0 – объем аспирированного через фильтр воздуха, м^3.

12 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

12.1 Общие положения

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

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений методом добавок на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры;

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

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности).

12.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

12.2.1 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу делят на две части и выполняют измерения в соответствии с разделом 10.

12.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = X_{max} - X_{min}, \quad (6)$$

где X_{max}, X_{min} результаты единичных измерений массовой концентрации металла в пробе, мг/дм^3.

12.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (7)$$

где σ_r – показатель повторяемости для массовой концентрации, равной – X, мг/дм^3.

12.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \leq r_п , \quad (8)$$

12.2.5 При несоблюдении условия (8) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля, равным $3{,}6 \cdot \sigma_r$. В случае повторного пре-

вышения предела повторяемости поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (часть 2).

12.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

12.3.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля погрешности K.

12.3.2 Результат контрольной процедуры $K_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_к = | X' - X - C|, \quad (9)$$

где X' - результат контрольного измерения массовой концентрации металла в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

X - результат контрольного измерения массовой концентрации металла в рабочей пробе атмосферных осадков и аэрозоля, мг/дм^3;

C - величина добавки, мг/дм^3.

12.3.3 Норматив контроля погрешности K, мг/дм^3 рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{лX'})^2 + (\Delta_{лX})^2}, \quad (10)$$

где $\Delta_{лX'}$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации металла в пробе с добавкой, мг/дм^3;

$\Delta_{лX}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации металла в рабочей пробе, мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лX'} = 0{,}84 \cdot \Delta_{X'}$, $\Delta_{лX} = 0{,}84 \cdot \Delta_{X}$, где $\Delta_{X'}$, Δ_{X} – приписанные методике значения характеристик погрешности, соответствующие концентрации определяемого металла в пробе с добавкой и рабочей пробе, соответственно.

12.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \qquad (11)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Приложение А

(рекомендуемое)

Методика приготовления стандартных растворов для установления градуировочных характеристик и контроля точности измерений массовой концентрации кальция, магния и цинка ААС методом атомизации в пламени

А.1 Назначение и область применения

Методика предназначена для руководства при приготовлении растворов из ГСО или, при отсутствии ГСО, соответствующих реактивов, используемых для установления градуировочных характеристик ААС и контроля точности измерений массовой концентрации кальция, магния и цинка в атмосферных осадках и аэрозолях ААС методом с атомизацией в пламени.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики растворов ГСО приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 - Метрологические характеристики аттестованных растворов кальция, магния и цинка при доверительной вероятности Р = 0,95 %

Номер СО	Наименование металла	Аттестованное значение массовой концентрации металла в СО, мг/см^3	Границы относительной погрешности аттестованного значения СО, %
ГСО 7190-95	Ионы магния	0,998	±0,7
ГСО 8065-94	Ионы кальция	1,002	±0,7
ГСО 8053-94	Ионы цинка	1,006	±0,3

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1 Весы неавтоматического действия высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, действительная цена деления 0,001 г или 0,01 г – 1 шт.

А.3.2 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 200 $см^3$ – 3 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

А.3.3 Пипетки градуированные 1 класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ – 2 шт., 2 $см^3$ – 1 шт., 5 $см^3$ – 4 шт., 10 $см^3$ – 1 шт.

А.3.4 Пипетки с одной отметкой 1 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 0,5 $см^3$ – 2 шт., 1 $см^3$ – 2 шт., 2 $см^3$ – 2 шт., 5 $см^3$ – 2 шт., 10 $см^3$ – 2 шт. 20 $см^3$ – 2 шт.

А.3.5 Стаканчики для взвешивания СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 6 шт.

А.3.6 Дозаторы пипеточные со сменным наконечником 2-го класса точности типа ДПВ-1 по ТУ 9452-001-3318998-2007 с объемом дозирования от 40 до 200 $мм^3$ – 1 шт.; от 200 до 1000 $мм^3$ – 1 шт.

А.3.7 Наконечники одноканальные вместимостью от 0,2 до 50 $мм^3$ к дозатору пипеточному – 2 шт.

А.4 Исходные компоненты для приготовления растворов из ГСО

А.4.1 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.4.1 Вода деионизованная на установке для финишной очистки воды по ГОСТ 25661-83 с удельным сопротивлением не менее 18,2 Мом.

А.5 Приготовление стандартных растворов из ГСО

А.5.1 Процедура приготовления основного стандартного раствора СО1 массовой концентрацией кальция, магния и цинка 50 мг/$дм^3$

Вскрывают ампулу стандартного образца (СО) кальция. Содержимое ампулы выливают в чистый сухой стаканчик для взвешивания СВ-24/10, отбирают 5 $см^3$ СО кальция пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 $см^3$ и переносят его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Вскрывают ампулу СО магния. Содержимое ампулы выливают в чистый сухой стаканчик для взвешивания СВ-24/10, отбирают 5 $см^3$ СО

магния пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см^3 и переносят его в ту же мерную колбу. Вскрывают ампулу СО цинка. Содержимое ампулы выливают в чистый сухой стаканчик для взвешивания СВ-24/10, отбирают 5 см^3 СО цинка пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см^3 и переносят его в ту же мерную колбу. Доводят до метки ультрачистой (деионизованной) водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию 50 мг/дм^3 кальция, магния и цинка.

Раствор хранят в холодильнике в течение 1 года.

А.5.2 Расчет погрешности приготовления стандартного раствора СО1

Расчет погрешности Δ_{CO1}, мг/дм^3, приготовления раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 50,0 мг/дм^3 проводят по формуле

$$\Delta_{CO1} = 50 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{Ca}}{\mu_{Ca}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{Mg}}{\mu_{Mg}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{Zn}}{\mu_{Zn}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + 3 \cdot \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2}, \quad (А.1)$$

где Δ_{Ca}, Δ_{Mg} Δ_{Zn} – погрешности аттестованных значений ГСО кальция, магния и цинка соответственно, г;

μ_{Ca}, μ_{Mg}, μ_{Zn}, – массовая доля основного вещества, приписанная соответствующему реактиву, г.

Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

V_1 – вместимость мерной колбы, см^3;

Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения вместимости пипетки от номинального значения, см^3;

V_2 – вместимость мерной пипетки, см^3.

Погрешность приготовления основного стандартного раствора с массовой концентрацией 50,0 мг/дм^3 кальция, магния и цинка равна

$$\Delta_{Ca,Mg,Zn} = 50 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,007}{0,998}\right)^2 + \left(\frac{0,007}{1,002}\right)^2 + \left(\frac{0,003}{1,006}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + 3 \cdot \left(\frac{0,015}{5}\right)^2} = 0,542 \text{ мг/дм}^3.$$

А.5.3 Процедура приготовления промежуточного стандартного раствора СО2 с массовой концентрацией 10,0 мг/дм^3

Отбирают 20 см^3 раствора СО1 пипеткой с одной отметкой вместимостью 20 см^3, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки ультрачистой водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию 10 мг/дм^3 кальция, магния и цинка.

А.5.4 Расчет погрешности приготовления промежуточного стандартного раствора СО2

Расчет погрешности Δ_{CO2}, мг/дм^3, приготовления раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 10,0 мг/дм^3 проводят по формуле

$$\Delta_{CO2} = 10 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{CO1}}{C_{CO1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V3}}{V_3}\right)^2}, \qquad (А.2)$$

где Δ_{V3} - предельное значение возможного отклонения вместимости пипетки от номинального значения, см^3;

V_3 – вместимость мерной пипетки, см^3.

$$\Delta_{CO2} = 10 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,542}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{20}\right)^2} = 0,112 \text{ мг/дм}^3.$$

А.6 Приготовление рабочих градуировочных растворов с массовыми концентрациями 0,10 и 0,20 мг/дм^3 кальция, магния и цинка

А.6.1 Процедура приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 0,1 мг/дм^3

Отбирают 2 см^3 раствора СО2 пипеткой с одной отметкой вместимостью 2 см^3, переносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3 и доводят до метки

ультрачистой водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию 0,10 мг/дм^3 кальция, магния и цинка.

А.6.2 Расчет погрешности приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 0,1 мг/дм^3

Расчет погрешности $\Delta_{0,1}$, мг/дм^3, производят по формуле

$$\Delta_{0,1} = 0,1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{CO2}}{C_{CO2}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_4}{V4}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_5}{V_5}\right)^2}, \qquad (А.3)$$

где Δ_{V_5} - предельное значение возможного отклонения вместимости пипетки от номинального значения, см^3;

V_5 – вместимость мерной пипетки, см^3.

$$\Delta_{0,1} = 0,1 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,112}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{2}\right)^2} = 0,0012 \text{ мг/дм}^3.$$

А.6.3 Процедура приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 0,2 мг/дм^3

Отбирают 2 см^3 раствора СО2 пипеткой с одной отметкой вместимостью 2 см^3, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки ультрачистой водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию 0,20 мг/дм^3 кальция, магния и цинка.

А.6.4 Расчет погрешности приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 0,1 мг/дм^3

Расчет погрешности $\Delta_{0,2}$, мг/дм^3, производят по формуле

$$\Delta_{0,2} = 0,2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{CO2}}{C_{CO2}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_5}{V_5}\right)^2}, \qquad (А.4)$$

$$\Delta_{0,2} = 0,2 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,112}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{2}\right)^2} = 0,0025 \text{ мг/дм}^3.$$

А.7 Приготовление рабочих градуировочных растворов с массовыми концентрациями кальция, магния и цинка 0,50, 1,00, 2,00, 5,00 мг/дм^3 для атмосферных осадков из стандартного раствора СО1

А.7.1 Процедура приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 1,0 мг/дм^3

Отбирают 4 см^3 раствора СО1 градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3, переносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3 и доводят до метки ультрачистой водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию 1,0 мг/дм^3 кальция, магния и цинка.

А.7.2 Расчет погрешности приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 1,0 мг/дм^3

Расчет погрешности $\Delta_{1,0}$, мг/дм^3, производят по формуле

$$\Delta_{1,0} = 1,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{CO1}}{C_{CO1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_4}{V_4}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_6}{V_6}\right)^2}, \qquad (А.5)$$

где Δ_{V_6} – предельное значение возможного отклонения вместимости пипетки от номинального значения, см^3;

V_6 – объем раствора СО1, отобранный пипеткой, см^3.

$$\Delta_{1,0} = 1,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,542}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2 + \left(\frac{0,015}{4}\right)^2} = 0,0116 \text{ мг/дм}^3.$$

А.7.3 Процедура приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 2,0 мг/дм^3

Отбирают 8 см^3 раствора СО1 градуированной пипеткой вместимостью 10 см^3, переносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3 и доводят до метки ультрачистой водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию 2,0 мг/дм^3 кальция, магния и цинка.

А.7.4 Расчет погрешности приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 2,0 мг/дм^3

Расчет погрешности $\Delta_{2,0}$, мг/дм^3, производят по формуле

$$\Delta_{2,0} = 2,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{CO1}}{C_{CO1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_4}{V_4}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_7}{V_7}\right)^2}, \qquad (А.6)$$

где Δ_{V_7} – предельное значение возможного отклонения вместимости пипетки от номинального значения, см^3;

V_7 – объем раствора СО1, отобранный пипеткой, см^3.

$$\Delta_{2,0} = 2,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,542}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{8}\right)^2} = 0,0224 \text{ мг/дм}^3.$$

А.7.5 Процедура приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 5,0 мг/дм^3

Отбирают 20 см^3 раствора СО1 пипеткой с одной отметкой вместимостью 20 см^3, переносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3 и доводят до метки ультрачистой водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию 5,0 мг/дм^3 кальция, магния и цинка.

А.7.6 Расчет погрешности приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 5,0 мг/дм^3

Расчет погрешности $\Delta_{5,0}$, мг/дм^3, производят по формуле

$$\Delta_{5,0} = 5,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{CO1}}{C_{CO1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_4}{V_4}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_3}{V_3}\right)^2}, \quad (A.7)$$

$$\Delta_{5,0} = 5,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,542}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{20}\right)^2} = 0,0552 \text{ мг/дм}^3.$$

А.8 Приготовление рабочего градуировочного раствора с массовой концентрацией кальция, магния и цинка 0,05 и 0,10 мг/дм^3 для аэрозолей из стандартного раствора СО2

А.8.1 Процедура приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 0,05 мг/дм^3

Помещают чистый фильтр в чашу Петри, в центр фильтра дозатором одноканальным вносят 0,2 см^3 ректификованного этилового спирта.

Затем дозатором одноканальным на фильтр вносят 0,100 см^3 раствора СО2 с массовой концентрацией 10,0 мг/см^3 ионов кальция, магния и цинка.

Высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 ^{0}С. Закрывают чашки Петри крышками и охлаждают в эксикаторе в течение 24 часов. Фильтр помещают в коническую колбу вместимостью 50 см^3, смачивают 1 см^3 этилового спирта ректификованного. В колбу с фильтром пипеткой с одной меткой вместимостью 20 см^3 приливают 20 см^3 ультрачистой воды, тщательно взбалтывают и оставляют на сутки.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию 0,05 мг/дм^3 кальция, магния и цинка.

А.8.2 Расчет погрешности приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 0,05 мг/дм^3

Расчет погрешности $\Delta_{0,05}$, мг/дм^3, производят по формуле

$$\Delta_{0,05} = 0{,}05 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{CO2}}{C_{CO2}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_3}}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_8}}{V_8}\right)^2}, \quad (A.8)$$

где Δ_{V_8} - предельное значение возможного отклонения вместимости дозатора одноканального от номинального значения, см^3;

V_8 – объем раствора CO2, отобранный дозатором, см^3.

$$\Delta_{0,05} = 0{,}05 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}112}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{20}\right)^2 + \left(\frac{0{,}002}{0{,}200}\right)^2} = 0{,}0011 \text{ мг/дм}^3.$$

А.8.3 Процедура приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 0,10 мг/дм^3

Помещают чистый фильтр в чашу Петри, в центр фильтра дозатором одноканальным вносят 0,2 см^3 ректификованного этилового спирта.

Затем дозатором одноканальным на фильтр вносят 0,200 см^3 раствора CO2 с массовой концентрацией 10,0 мг/см^3 ионов кальция, магния и цинка.

Высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 ^{0}С. Закрывают чашки Петри крышками и охлаждают в эксикаторе в течение 24 часов. Фильтр помещают в коническую колбу вместимостью 50 см^3, смачивают 1 см^3 этилового спирта ректификованного. В колбу с фильтром пипеткой с одной меткой вместимостью 20 см^3 приливают 20 см^3 ультрачистой воды, тщательно взбалтывают и оставляют на сутки.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию 0,10 мг/дм^3 кальция, магния и цинка.

А.8.4 Расчет погрешности приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 0,10 мг/дм^3

Расчет погрешности $\Delta_{0,1}$, мг/дм^3, производят по формуле

$$\Delta_{0,1} = 0{,}1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{CO2}}{C_{CO2}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_3}}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_8}}{V_8}\right)^2}, \quad (A.9)$$

где Δ_{V_8} - предельное значение возможного отклонения вместимости дозатора одноканального от номинального значения, см^3;

V_8 – объем раствора СО2, отобранный дозатором, см^3.

$$\Delta_{0,1} = 0,1 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,112}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,002}{0,200}\right)^2} = 0,0015 \text{ мг/дм}^3.$$

А.9 Приготовление рабочих градуировочных растворов с массовыми концентрациями кальция, магния и цинка 0,20, 0,50, 1,00 мг/дм^3 для аэрозолей из стандартного раствора СО1

А.9.1 Процедура приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 0,20 мг/дм^3

Помещают чистый фильтр в чашу Петри, в центр фильтра дозатором одноканальным вносят 0,2 см^3 ректификованного этилового спирта.

Затем дозатором одноканальным на фильтр вносят 0,080 см^3 раствора СО1 с массовой концентрацией 50,0 мг/см^3 ионов кальция, магния и цинка.

Высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 ^{0}С. Закрывают чаши Петри крышками и охлаждают в эксикаторе в течение 24 часов. Фильтр помещают в коническую колбу вместимостью 50 см^3, смачивают 1 см^3 этилового спирта ректификованного. В колбу с фильтром пипеткой с одной меткой вместимостью 20 см^3 приливают 20 см^3 ультрачистой воды, тщательно взбалтывают и оставляют на сутки.

А.9.2 Расчет погрешности приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 0,20 мг/дм^3

Расчет погрешности $\Delta_{0,2}$, мг/дм^3, производят по формуле

$$\Delta_{0,2} = 0,2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{CO2}}{C_{CO2}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_3}}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_9}}{V_9}\right)^2}, \quad (А.10)$$

где Δ_{V_9} – предельное значение возможного отклонения вместимости дозатора одноканального от номинального значения, см^3;

V_9 – объем раствора СО1, отобранный дозатором, см^3.

$$\Delta_{0,2} = 0,2 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,542}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,002}{0,080}\right)^2} = 0,0055 \text{ мг/дм}^3.$$

А.9.3 Процедура приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 0,5 мг/дм^3

Помещают чистый фильтр в чашу Петри, в центр фильтра дозатором одноканальным вносят 0,2 см^3 ректификованного этилового спирта.

Затем дозатором одноканальным на фильтр вносят 0,200 см^3 раствора СО1 с массовой концентрацией 50,0 мг/см^3 ионов кальция, магния и цинка.

Высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 ^{0}С. Закрывают чаши Петри крышками и охлаждают в эксикаторе в течение 24 часов. Фильтр помещают в коническую колбу вместимостью 50 см^3, смачивают 1 см^3 этилового спирта ректификованного. В колбу с фильтром пипеткой с одной меткой вместимостью 20 см^3 приливают 20 см^3 ультрачистой воды, тщательно взбалтывают и оставляют на сутки.

А.9.4 Расчет погрешности приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 0,5 мг/дм^3

Расчет погрешности $\Delta_{0,5}$, мг/дм^3, производят по формуле

$$\Delta_{0,5} = 0,5 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{CO2}}{C_{CO2}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_3}}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{10}}}{V_{10}}\right)^2}, \quad \text{(А.11)}$$

где $\Delta_{V_{10}}$ – предельное значение возможного отклонения вместимости дозатора одноканального от номинального значения, см^3;

V_{10} – объем раствора СО1, отобранный дозатором, см^3.

$$\Delta_{0,5} = 0,5 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,542}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,002}{0,200}\right)^2} = 0,0074 \text{ мг/дм}^3.$$

А.9.5 Процедура приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 1,0 мг/дм^3

Помещают чистый фильтр в чашу Петри, в центр фильтра дозатором одноканальным вносят 0,2 см^3 ректификованного этилового спирта.

Затем дозатором одноканальным на фильтр вносят 0,400 см^3 раствора СО1 с массовой концентрацией 50,0 мг/см^3 ионов кальция, магния и цинка.

Высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 ^{0}С. Закрывают чаши Петри крышками и охлаждают в эксикаторе в течение 24 часов. Фильтр помещают в коническую колбу вместимостью 50 см^3, смачивают 1 см^3 этилового спирта ректификованного. В колбу с фильтром пипеткой с одной меткой вместимостью 20 см^3 приливают 20 см^3 ультрачистой воды, тщательно взбалтывают и оставляют на сутки.

А.9.6 Расчет погрешности приготовления рабочего градуировочного раствора кальция, магния и цинка с массовой концентрацией 1,0 мг/дм^3

Расчет погрешности $\Delta_{1,0}$, мг/дм^3, производят по формуле

$$\Delta_{1,0} = 1,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{CO2}}{C_{CO2}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V3}}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V11}}{V_{11}}\right)^2}, \qquad (А.12)$$

где $\Delta_{V_{11}}$ – предельное значение возможного отклонения вместимости дозатора одноканального от номинального значения, см^3;

V_{11} – объем раствора СО1, отобранный дозатором, см^3.

$$\Delta_{1,0} = 1,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,542}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,002}{0,400}\right)^2} = 0,0156 \text{ мг/дм}^3.$$

А.10 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

А.11 Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее года.

А.12 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации формальдегида в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.13 Условия хранения

А.13.1 Стандартные растворы CO_{Ca}, CO_{Mg} и CO_{Zn} с массовой концентрацией 1,0 г/дм^3 кальция, магния и цинка хранят в плотно закрытых полиэтиленовых сосудах в течение 1 года.

А.13.2 Стандартный раствор СО1 с массовой концентрацией 50 мг/дм^3 кальция, магния и цинка хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в течение 1 года.

А.13.3 Стандартный раствор СО2 с массовой концентрацией 10 мг/дм^3 кальция, магния и цинка хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в течение шести месяцев.

А.13.4 Рабочие градуировочные растворы с массовой концентрацией 0,1, 0,2 и 0,5 мг/дм^3 кальция, магния и цинка хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более 1 мес.

А.13.5 Рабочие градуировочные растворы с массовой концентрацией 1,0; 2,0 и 5,0 мг/дм^3 кальция, магния и цинка хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более трех месяцев.

Библиография

[1] Сивухин Д.В. Атомная и ядерная физика. // Общий курс физики. — М.: Физматлит, 2002. – Т. 5, - с. 784.

[2] Булатов М.И. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. Текст лекций. - СПб: СПбГТИ(ТУ), 2010, с. 175.

[3] Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Техносфера. - 2010.- с. 784.

[4] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. – Л.: Гидрометеоиздат, 1983 (с изменениями, утвержденными приказом Росгидромета от 30.12.2003 № 275).

Ключевые слова: атмосферные осадки, аэрозоли, атомно-абсорбционный метод, пламенная атомизация, атомизатор, градуировочная зависимость, массовая концентрация металлов, спектрометр, лампы с полым катодом, модификатор

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	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 № С167.RA.RU.311345–2017

Методика измерений массовой концентрации кальция, магния и цинка в атмосферных осадках и аэрозолях атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени,

разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением «Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова» (ФГБУ «ГГО»), ул. Карбышева, д. 7, Санкт-Петербург, 194021

и регламентированная РД 52.04.167-2018 «Массовая концентрация кальция, магния и цинка в атмосферных осадках и аэрозолях. Методика измерений атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени» на 40 с.,

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

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов 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, правильности и точности приведены в приложении на 1 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор М.М. Трофимчук

Главный метролог А.А. Назарова

Приложение

к свидетельству № С167.RA.RU.311345–2017

об аттестации методики измерений массовой концентрации кальция, магния и цинка в атмосферных осадках и аэрозолях атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого металла	Диапазон измерений массовой концентрации X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\delta$, мг/дм^3
Атмосферные осадки					
Кальций	От 0,10 до 5,00 включ.	0,1•X	0,1•X	0,07•X	0,2•X
Магний	От 0,10 до 2,00 включ.	0,05•X	0,05•X	0,02•X	0,1•X
Цинк	От 0,10 до 2,00 включ.	0,07•X	0,07•X	0,04•X	0,14•X
Аэрозоли					
Кальций	От 0,10 до 2,00 включ.	0,07•X	0,08•X	0,08•X	0,16•X
Магний	От 0,05 до 1,00 включ.	0,07•X	0,07•X	0,04•X	0,14•X
Цинк	От 0,05 до 1,00 включ.	0,07•X	0,07•X	0,04•X	0,13•X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.04.167-201_.

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

Начальник ИАЦ ЗА,
канд. ф.-м. наук А.И. Полищук

gost.e-ecolog.ru