Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение химических соединений и элементов в биологических средах, молочной продукции и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний МУК 4.1.3474—4.1.3482—17

Выпуск 2

Издание официальное

Москва • 2018

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение химических соединений и элементов в биологических средах, молочной продукции и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний
МУК 4.1.3474—4.1.3482—17

Выпуск 2

ББК 28.072
О62

О62 **Определение** химических соединений и элементов в биологических средах, молочной продукции и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний. Вып. 2.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2018.—144 с.

ISBN 978–5–7508–1631–6

1. Подготовлены коллективом авторов ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», Федеральным бюджетным учреждением науки ФНЦ «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», ФБУН «Нижегородский НИИ гигиены и профпатологии» Роспотребнадзора, ФБУЗ «Федеральный центр гигиены и эпидемиологии» Роспотребнадзора.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22 декабря 2016 г. № 2).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 15 июня 2017 г.

4. Введены впервые.

ББК 28.072

Редактор Л. С. Кучурова
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 29.05.18

Формат 60x84/16 Печ. л. 9,0

Тираж 100 экз. Заказ 30

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
Федеральным центром гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а

Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2018

Содержание

Введение 4
Измерение массовой концентрации тиодигликолевой кислоты в моче методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3474—17 5
Измерение массовой концентрации тиодиуксусной кислоты в моче методом газовой хромато-масс-спектрометрии: МУК 4.1.3475—17 18
Измерение массовой концентрации фторид-ионов в пробах волос потенциометрическим методом с применением ионоселективного электрода: МУК 4.1.3476—17 31
Измерение массовой концентрации монохлоруксусной кислоты в пробах мочи методом капиллярной газовой хроматографии: МУК 4.1.3477—17 43
Измерение содержания летучих N-нитрозоаминов (N-нитрозодиметиламин, N-нитрозодиэтиламин) в молочной продукции (детские каши) хромато-масс-спектрометрическим методом: МУК 4.1.3478—17 55
Измерение массовых концентраций N-нитрозоаминов (N-нитрозодиметиламин, N-нитрозодиэтиламин) в крови методом капиллярной газовой хроматографии: МУК 4.1.3479—17 71
Измерение массовых концентраций химических элементов (кадмий, свинец, мышьяк, ртуть) в молоке и молочных продуктах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: МУК 4.1.3480—17 84
Измерение массовых концентраций химических элементов в атмосферном воздухе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: МУК 4.1.3481—17 106
Измерение массовой концентрации витамина К1 в сыворотке крови методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ): МУК 4.1.3482—17 132

Введение

Включенные в сборник 9 методических указаний по определению химических соединений в биологических средах, объектах окружающей среды и молочной продукции предназначены для использования в химико-аналитических исследованиях при проведении биомониторинга состояния здоровья населения, для практического использования в рамках социально-гигиенического мониторинга на территориях с высокой антропогенной нагрузкой, а также могут быть использованы для диагностических целей в рамках осуществления государственного санитарного надзора, контроля, экспертизы, расследований. Методические указания предназначены для специалистов химико-аналитических лабораторий системы Роспотребнадзора, научно-исследовательских институтов, работающих в области экологии человека, гигиены окружающей среды и защиты прав потребителей.

Методические указания, включенные в сборник, разработаны и подготовлены в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563—96 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений», ГОСТ Р 1.5—92 «ГСС. Общие требования к построению, изложению, оформлению и содержанию стандартов», МИ 2335—95 «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа», МИ 2336—95 «Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритм оценивания».

Все методики измерения прошли метрологическую аттестацию в соответствии с правилами ПР 50.2.002—94 «ГСИ. Порядок осуществления государственного метрологического надзора за выпуском, состоянием и применением средств измерений, аттестованными методиками выполнения измерений, эталонами и соблюдением метрологических правил и норм».

В методических указаниях, включенных в сборник, приведены методы определения 6 органических соединений в биологических средах (моча, кровь) и молочной продукции, 4 тяжелых металлов в молочной продукции и 20 тяжелых металлов и элементов в атмосферном воздухе. Определение токсичных веществ и элементов основано на использовании современных высокочувствительных методов физико-химического анализа – капиллярной газожидкостной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, высокоэффективной жидкостной хроматографии, потенциометрии с применением ионселективного электрода.

Методические указания рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
15 июня 2017 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций химических элементов в атмосферном воздухе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Методические указания
МУК 4.1.3481—17

Свидетельство о метрологической аттестации № 88-16207-033-RA.RU.310657-2016 от 24.02.2016.

1. Назначение и область применения

1.1. Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (далее – *ICP-MS*) для измерения массовых концентраций химических элементов (алюминий, ванадий, вольфрам, железо, кадмий, кобальт, литий, магний, марганец, медь, мышьяк, никель, свинец, селен, стронций, таллий, титан, хром, цинк) в атмосферном воздухе.

Диапазоны измерений определяемых элементов в воздухе и в растворах проб, массы используемых изотопов приведены в табл. 1. При обнаружении более высоких концентраций возможно разбавление пробы.

Таблица 1

Наименования определяемых элементов, массы изотопов, диапазоны измерений в воздухе и растворах проб, показатель точности методики измерений

Наименование определяемого элемента	Массы изотопов, используемых при измерении	Диапазон измерений в **анализируемом растворе пробы**, мкг/дм^3	Диапазон* измерений в **воздухе**, мг/м^3	Показатель точности методики измерений** (границы относительной погрешности при $P = 0,95$), $\pm \delta_д$, %
Алюминий	27	от 20 до 200 вкл.	от 0,0001 до 0,1 вкл.	14
Ванадий	51	от 0,3 до 50 вкл.	от 0,000001 до 0,02 вкл.	17
Вольфрам	182	от 0,3 до 100 вкл.	от 0,000001 до 1,5 вкл.	20
Железо	57	от 50 до 500 вкл.	от 0,00017до 0,04 вкл.	15
Кадмий	111	от 0,3 до 100 вкл.	от 0,000001 до 0,003 вкл.	14
Кобальт	59	от 0,3 до 100 вкл.	от 0,000001 до 0,004 вкл.	16
Литий	7	от 0,3 до 100 вкл.	от 0,000001 до 0,05 вкл.	18
Магний	24	от 10 до 100 вкл.	от 0,000035 до 4,0 вкл.	19
Марганец	55	от 1,5 до 100 вкл.	от 0,000005 до 0,1 вкл.	21
Медь	63	от 10 до 100 вкл.	от 0,00002 до 0,03 вкл.	20
Мышьяк	75	от 0,5 до 50 вкл.	от 0,000002 до 0,003 вкл.	15
Никель	60	от 3 до 100 вкл.	от 0,00001 до 0,02 вкл.	20
Свинец	208	от 0,6 до 100 вкл.	от 0,000002 до 0,01 вкл.	21
Селен	82	от 0,5 до 100 вкл.	от 0,000002 до 0,001 вкл.	21
Стронций	88	от 1,5 до 100 вкл.	от 0,000005 до 0,15 вкл.	21
Таллий	205	от 0,3 до 50 вкл.	от 0,000001 до 0,004 вкл.	14
Титан	50	от 3 до 100 вкл.	от 0,00001до 5,0 вкл.	20
Хром	53	от 3 до 100 вкл.	от 0,00001 до 0,015 вкл.	17
Цинк	66	от 20 до 100 вкл.	от 0,00005 до 0,03 вкл.	21

* С учетом дополнительного разбавления анализируемого раствора пробы.
** С учетом показателя точности стадии отбора аналитической пробы (погрешность отбора проб не более ± 5 %)

Гигиенические нормативы (предельно допустимые концентрации максимально разовые и среднесуточные, референтные концентрации для хронического ингаляционного воздействия) по содержанию химических элементов в атмосферном воздухе приведены в табл. 2.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест приведены в соответствии с ГН 2.1.6.1338—03. Референтные концентрации для хронического

ингаляционного воздействия ($RfC_{хр}$) приведены в соответствии с Р 2.1.10.1920—04.

1.2. Методические указания по измерению массовых концентраций элементов (алюминия, ванадия, вольфрама, железа, кадмия, кобальта, лития, магния, марганца, меди, мышьяка, никеля, свинца, селена, стронция, таллия, титана, хрома, цинка) в атмосферном воздухе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой предназначены для использования лабораториями учреждений государственной санитарно-эпидемиологической службы, научно-исследовательскими институтами, работающими в области гигиены окружающей среды при осуществлении аналитического контроля качества атмосферного воздуха.

Таблица 2

Наименования определяемых элементов, диапазоны измерений в воздухе, гигиенические нормативы

Наименование определяемого элемента	Диапазон* измерений в воздухе, мг/м^3	ПДКм.р., мг/м^3	ПДКс.с., мг/м^3	RfCxp, мг/м^3
Алюминий	От 0,0001 до 0,1 вкл.	отсутствует	0,01	0,005
Ванадий	От 0,000001 до 0,02 вкл.	отсутствует	0,002	0,00007
Вольфрам	От 0,000001 до 1,5 вкл.	отсутствует	0,15	0,1
Железо	От 0,00017до 0,04 вкл.	отсутствует	0,004	0,007
Кадмий	От 0,000001 до 0,003 вкл.	отсутствует	0,0003	0,00002
Кобальт	От 0,000001 до 0,004 вкл.	отсутствует	0,0004	0,00002
Литий	От 0,000001 до 0,05 вкл.	отсутствует	0,005 (ОБУВ)	0,0002
Магний	От 0,000035 до 4,0 вкл.	0,4	0,05	0,05
Марганец	От 0,000005 до 0,1 вкл.	0,01	0,001	0,00005
Медь	От 0,00002 до 0,03 вкл.	0,003	0,001	0,00002
Мышьяк	От 0,000002 до 0,003 вкл.	отсутствует	0,0003	0,00003
Никель	От 0,00001 до 0,02 вкл.	0,002	0,001	0,00005
Свинец	От 0,000002 до 0,01 вкл.	0,001	0,0003	0,0005
Селен	От 0,000002 до 0,001 вкл.	0,0001	0,00005	0,00008
Стронций	От 0,000005 до 0,15 вкл.	отсутствует	0,015 (ОБУВ)	отсутствует
Таллий	От 0,000001 до 0,004 вкл.	отсутствует	0,0004	0,00028
Титан	От 0,00001до 5,0 вкл.	отсутствует	0,5 (ОБУВ)	0,03
Хром	От 0,00001 до 0,015 вкл.	отсутствует	0,0015	0,0001
Цинк	От 0,00005 до 0,03 вкл.	отсутствует	0,003	0,0009
* С учетом дополнительного разбавления анализируемого раствора пробы				

1.3. Методические указания носят рекомендательный характер.

2. Физико-химические и токсикологические свойства

Алюминий (Al), CAS 7429-90-5, атомная масса: 26,98, плотность: 2,7 г/см^3. Токсическое действие выражено влиянием на нервную систему, наибольший негативный эффект наблюдается у людей с нарушенной выделительной функцией почек. Класс опасности: 2.

Ванадий (V), CAS 7440-62-2, атомная масса: 50,94, плотность: 6,11 г/см^3. Ванадий и его соединения могут вызвать поражение дыхательной и сердечно-сосудистой систем, печени, почек, обладает нейро- и эмбриотоксичным эффектом. Класс опасности: 1.

Вольфрам (W), CAS 7440-33-7, атомная масса: 183,84, плотность: 19,255 г/см^3. Пыль вольфрама раздражает органы дыхания. Класс опасности: 3.

Железо (Fe), CAS 7439-89-6, атомная масса: 55,84, плотность: 7,87 г/см^3. Избыточное накопление железа в организме оказывает токсическое действие. Передозировка железа стимулирует выработку свободных радикалов, угнетает антиоксидантную систему организма. Класс опасности: 2—3.

Кадмий (Cd), CAS 7440-43-9, атомная масса: 112,4, плотность: 8,63—8,69 г/см^3. Пары кадмия и все его соединения токсичны. Кадмий является канцерогеном и кумулятивным ядом. Класс опасности: 1.

Кобальт (Co), CAS 7440-48-4, атомная масса: 58,93, плотность: 8,9 г/см^3. Избыток кобальта для человека вреден. Известны случаи кобальтовой кардиомиопатии. Класс опасности: 2.

Литий (Li), CAS 7439-93-2, атомная масса: 6,94, плотность: 0,53 г/см^3. Избыточное поступление в организм действует на центральную нервную систему и почки. Класс опасности: 2.

Магний (Mg), CAS 7439-95-4, атомная масса: 24,3, плотность: 1,74 г/см^3. При вдыхании дыма магния могут развиться катары верхних дыхательных путей, носовые кровотечения, вегетативная дисфункция, кожные заболевания, выпадение волос. Класс опасности: 3.

Марганец (Mn), CAS 7439-96-5, атомная масса: 54,94, плотность: 7,44 г/см^3. Марганец является политропным ядом, поражающим легкие, сердечно-сосудистую и гепатобиллиарную системы, вызывает аллергический и мутагенный эффект. Класс опасности: 2.

Медь (Cu), CAS 7440-50-8, атомная масса: 63,55, плотность: 8,93 г/см^3. Медь и ее соединения повышают проницаемость мембран митохондрий. Интоксикация сопровождается гемолизом эритроцитов. Класс опасности: 2.

Мышьяк (As), CAS 7440-38-2, атомная масса: 74,922, плотность: 5,72 г/см^3. Все соединения мышьяка, растворимые в воде или желудочном соке, чрезвычайно ядовиты. Класс опасности: 2.

Никель (Ni), CAS 7440-02-0, атомная масса: 58,69, плотность: 8,9 г/см^3. Основными проявлениями избытка никеля являются аллергические реакции кожи и слизистых верхних дыхательных путей, тахикардия, отеки легких, анемии. Класс опасности: 2.

Свинец (Pb), CAS 7439-92-1, атомная масса: 207,2, плотность: 11,34 г/см^3. Свинец и его соединения токсичны, особенно водорастворимые и летучие формы. Свинец может накапливаться в костях, печени и почках, особенно опасно воздействие свинца на детей. Класс опасности: 1.

Селен (Se), CAS 7782-49-2, атомная масса: 78,96, плотность: 4,79 г/см^3. Многие соединения селена токсичны, могут вызывать головную боль, тошноту, раздражение слизистых, нарушение обоняния. Класс опасности: 1.

Стронций (Sr), CAS 7440-24-6, атомная масса: 87,62, плотность: 2,54 г/см^3. При избытке стронция поражается костная ткань, печень и мозг. Класс опасности: 2.

Таллий (Tl), CAS 7440-28-0, атомная масса: 204,38, плотность: 11,85 г/см^3. Отравление таллием приводит к значительным функциональным нарушениям ЦНС, поражаются сердце, гладкая мускулатура, печень, почки, кожа и волосы. Класс опасности: 1.

Титан (Ti), CAS 7440-32-6, атомная масса: 47,87, плотность: 4,54 г/см^3. В результате раздражающего действия пыль титана может вызвать заболевания органов дыхания. Класс опасности: 3.

Хром (Cr), CAS 7440-47-3, атомная масса: 51,996, плотность: 6,92 г/см^3. Воздействие соединений хрома на организм может вызвать поражение митохондрий в почечных канальцах и гепатоцитах, некоторые соединения хрома обладают канцерогенным эффектом. Класс опасности: 1—3.

Цинк (Zn), CAS 7440-66-6, атомная масса: 65,37, плотность: 7,14 г/см^3. Соли цинка могут вызывать воспаление слизистых оболочек верхних дыхательных путей, отек легких, панкреатическую экзокринную недостаточность. Класс опасности: 2—4.

3. Требования к показателям точности измерений

3.1. Погрешность измерений массовой концентрации вредных веществ в атмосферном воздухе не должна превышать ± 25 % во всем диапазоне измеряемых концентраций в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02.

3.2. При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений не превышает значений, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Диапазоны измерений определяемых элементов, значения показателей точности, правильности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности аналитической стадии методики[7]

Диапазон измерений массовых концентраций элементов в **анализируемом растворе пробы,** мкг/дм^3	Показатели прецизионности (относительные значения), %		Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm \delta_{сл.а}$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при $P = 0,95$), $\pm \delta_{л.а}$, %
	стандартное отклонение повторяемости, $\sigma_{r,a}$	стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл,a}$		
1	2	3	4	5
алюминий				
От 20 до 200 вкл.	4,8	6,2	4,8	13
ванадий				
От 0,3 до 50 вкл.	6,2	7,0	7,4	16
вольфрам				
От 0,3 до 100 вкл.	7,2	9,2	7,1	19
железо				
От 50 до 500 вкл.	5,7	6,2	6,4	14
кадмий				
От 0,3 до 100 вкл.	4,8	5,6	7,0	13
кобальт				
От 0,3 до 100 вкл.	5,5	7,3	4,8	15
литий				
От 0,3 до 100 вкл.	6,6	7,6	7,3	17
магний				
От 10 до 100 вкл.	6,8	8,6	7,3	18
марганец				
От 1,5 до 100 вкл.	5,5	9,2	8,5	20
медь				
От 10 до 100 вкл.	4,7	8,2	10,3	19
мышьяк				
От 0,5 до 50 вкл.	4,5	5,7	7,7	14
никель				
От 3 до 100 вкл.	3,8	9,2	6,6	19
свинец				
От 0,6 до 100 вкл.	9,1	9,6	6,6	20

[7] Методика условно разделена на две стадии: отбор аналитической пробы и аналитическая.

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5
селен				
От 0,5 до 100 вкл.	9,4	8,1	12	20
стронций				
От 1,5 до 100 вкл.	5,0	7,2	13	20
таллий				
От 0,3 до 50 вкл.	3,5	6,0	5,7	13
титан				
От 3 до 100 вкл.	5,7	9,4	5,7	19
хром				
От 3 до 100 вкл.	4,2	7,7	5,2	16
цинк				
От 20 до 100 вкл.	6,1	9,5	7,3	20

4. Метод измерения

4.1. Измерения массовых концентраций химических элементов выполняют методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, основанном на использовании индуктивно связанной аргоновой плазмы в качестве источника ионов и масс-спектрометра для их разделения и детектирования. Измерения проводят в режиме реакционной ячейки. В качестве газа-реактанта используют гелий.

Связь интенсивности сигнала детектора масс-спектрометра с массовой концентрацией определяемого элемента в растворе устанавливают с помощью градуировочной характеристики. Для учета возможных матричных влияний и дрейфа чувствительности масс-спектрометра измерения проводят с использованием внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта используют комплексный раствор с содержанием элементов сравнения (висмута ^{209}Bi, германия ^{73}Ge, индия ^{115}In, лития ^{6}Li, скандия ^{45}Sc, тербия ^{159}Tb, иттрия ^{89}Y) 10 мг/дм^3 и раствор с содержанием элемента сравнения индия 10 мг/дм^3.

Отбор проб осуществляют аспирацией исследуемого воздуха на фильтры АФА в соответствии с ГОСТ 17.2.3.01 с последующим переводом проб в раствор методом «сухого» или «мокрого» озоления.

4.2. Характеристика показателей и комплектующих масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой, используемого при выполнении измерений, приведена в табл. 4.

Таблица 4

Характеристика показателей и комплектующих масс-спектрометра

Показатели и комплектующие масс-спектрометра	Характеристика показателей
Диапазон сканирования масс, а.е.м	2—260
Пределы обнаружения	Be ≤ 1,5 нг/дм^3, In ≤ 0,5 нг/дм^3, Bi ≤ 0,5 нг/дм^3
Чувствительность (имп./с на 1 мг/дм^3)	Li(7) ≥ 30 × 10^6, Sr(88) ≥ 80 × 10^6, Tl(205) ≥ 40 × 10^6
Кратковременная стабильность, СКО	≤ 3 %
Долговременная стабильность, СКО	≤ 4 %
Двузарядные ионы (Ce $^{2+}$/Ce$^+$)	≤ 3 %
Оксидные ионы (CeO /Ce)	≤ 1,5 %
Уровень фона на массе 9	< 5 имп./с
Скорость работы детектора	≥ 100 мкс на 1 ион
Относительное СКО случайной составляющей погрешности измерений аналитического сигнала	≤ 3 %
Микроаэрозольный распылитель	
Перистальтический насос для подачи образца	
Распылительная камера с электронным Пельтье-охлаждением	
Диаметр инжектора	2,5 мм

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений и подготовке проб применяют следующие средства измерений, стандартные образцы, реактивы, вспомогательные устройства и материалы:

5.1. Средства измерений

Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой с октопольной ячейкой

Аспиратор для отбора проб воздуха, относительная погрешность (δ) не более 5 %, не менее 2 параллельных каналов отбора, обеспечивающий отбор воздуха не менее 100 л/мин — ТУ 4215-000-11696625—03

Барометр-анероид — ТУ 2504-1797—75

Термометр лабораторный шкальный — ТУ 25-2021.003—88

Дозаторы жидкости механические с одноразовыми наконечниками вместимостью: 1—5 $см^3$ (погрешность от ± 0,5 до ± 2 %); 100—1 000 $мм^3$ (погрешность от ± 0,6 до ± 2 %) 20—200 $мм^3$ (погрешность от ± 0,6 до ± 2,5 %)	
Колбы 2–50–2, 2–100–2, 2–200–2	ГОСТ 1770—74
Цилиндры 3–50–2, 3–100–2, 3–500–2	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные 2-1-1-0,5; 2-1-2-5; 2-1-2-10	ГОСТ 29227—91
Многоэлементный калибровочный стандарт с концентрацией 10 $мг/дм^3$ серебра, алюминия, мышьяка, бария, бериллия, кальция, кадмия, кобальта, хрома, цезия, меди, железа, галлия, магния, марганца, натрия, никеля, свинца, рубидия, селена, стронция, таллия, урана, ванадия, цинка в 5%-й азотной кислоте	
Стандартный образец состава водного раствора ионов металлов РМ-2 (железо, никель, свинец, марганец, цинк)	ГСО 7272—96
Стандартный образец состава водного раствора ионов металлов РМ-3 (алюминий, мышьяк, кадмий, кобальт, хром, медь)	ГСО 7325—96
Стандартный образец состава водного раствора ионов металлов РМ-26 (ванадий, молибден, титан, хром)	ГСО 4148—87
Стандартный образец состава водного раствора ионов металлов РМ-26 (ванадий, молибден, титан, хром)	ГСО 4148—87
Государственный стандартный образец состава раствора ионов титана	ГСО 6083—91
Государственный стандартный образец состава раствора ионов селена	ГСО 7779—2000
Государственный стандартный образец состава раствора ионов стронция	ГСО 7145—95
Государственный стандартный образец состава раствора ионов магния	ГСО 7681—99
Государственный стандартный образец состава раствора ионов таллия	ГСО 6081—91
Государственный стандартный образец состава раствора ионов лития	ГСО 7780—2000
Государственный стандартный образец состава раствора ионов вольфрама	ГСО 7780—2000

Примечания. Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

5.2. Реактивы

Кислота азотная, осч	ГОСТ 11125—84
Кислота соляная, осч	ГОСТ 14261—77
Водорода перекись, осч	ТУ 2611-003-25665344—08
Этанол (спирт этиловый),	ГОСТ 5962—13
Аммония сульфат, хч	ГОСТ 3769—78
Дистиллированная вода	ГОСТ 6709—72
Деионизованная вода	ГОСТ Р 52501—05
Аргон жидкий или газообразный вч (99,998 %)	ТУ 2114-005-00204760—99
Гелий газообразный вч (99,995 %)	ТУ 0271-135-31323949—05
Комплексный раствор с содержанием элементов сравнения висмута, германия, индия, лития[6], скандия, тербия, иттрия 10 мг/дм^3	
Раствор с содержанием элемента сравнения индия 10 мг/дм^3	
Раствор настройки чувствительности масс-спектрометра с содержанием лития, магния, иттрия, церия, таллия, кобальта 1 мкг/дм^3 или 10 мкг/дм^3	

Примечания. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией.

5.3. Вспомогательные устройства и материалы

Система очистки воды, позволяющая получить дистиллированную и деионизованную воду	ГОСТ Р 52501—05
Шкаф вытяжной химический	ТУ 25-11.1630—84
Шкаф сушильный	ТУ 9452-002-00141798—97
Микроволновая система подготовки проб	ТУ 3442 001-31946633
Печь муфельная, диапазон рабочих температур от 100 до ≥ 750 °С	ТУ 3443-032-59681863
Ультразвуковая мойка, объем 9,5 дм^3	ТУ 9451-012-55307168—09
Песчаная баня любого типа	
Кварцевые стаканчики для подготовки проб (в муфельной печи) или тигли кварцевые	ТУ 21-23-238—88 ГОСТ 19908—90
Стаканы химические В-1-25-ТС; В-1-50-ТС	ГОСТ 25336—82
Автоклавы микроволновой системы разложения проб из алкоксилированного тефлона	
Держатели для фильтров	ТУ 95-72-05—77

Фильтры аналитические аэрозольные	ТУ 95 1892—89
Фильтры аналитические аэрозольные из кварцевого волокна	
Пробирки из полипропилена градуированные с винтовыми крышками вместимостью 50 $см^3$	
Пробирки из полипропилена конические градуированные с винтовыми крышками вместимостью 15 $см^3$	
Щипцы тигельные	ГОСТ 9147—80
Палочки стеклянные	ГОСТ 21400—75
Газификатор или баллон для аргона	ГОСТ 949—73
Баллон для гелия	ГОСТ 949—73

Примечание. Допускается использование вспомогательных устройств и материалов с аналогичными или лучшими характеристиками

6. Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1. При выполнении измерений соблюдают меры противопожарной безопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004—91, имеются средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83 и соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ Р 12.1.019—09.

6.2. При работе необходимо соблюдать «Правила по технике безопасности и производственной санитарии при работе в химических лабораториях» и «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением».

6.3. При работе с химическими реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007—76 и ГОСТ 12.1.005—88. Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

6.4. При работе с микроволновой системой подготовки проб соблюдают правила, указанные в «Инструкции по правилам эксплуатации микроволновой системы подготовки проб».

6.5. При выполнении измерений на приборе соблюдают правила, указанные в «Инструкции по правилам эксплуатации масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой».

7. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, имеющий опыт работы на масс-спектрометре, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерения.

8. Требования к условиям измерений

8.1. При приготовлении растворов и подготовке проб в лаборатории соблюдают следующие условия:

– температура воздуха: (20 ± 5) °С;

– атмосферное давление: от 84,0 до 106,7 кПа (630—800 мм рт. ст.);

– влажность воздуха: от 30 до 80 %.

8.2. Выполнение измерений на масс-спектрометре проводят в лабораторных помещениях, оборудованных согласно требованиям руководства по эксплуатации прибора. Градиент температуры не должен превышать 2 °С/ч, и должен соответствовать требованиям «Инструкции и Руководства по настройке и эксплуатации масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой».

9. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка масс-спектрометра, подготовка посуды, приготовление основных растворов, построение градуировочной характеристики, отбор проб.

9.1. Подготовка масс-спектрометра

Масс-спектрометр подготавливают к работе в соответствии с Инструкцией по эксплуатации прибора. Проводят настройку в режиме *No Gas* (без газа-реактанта).

Проводят проверку: чувствительности, уровня фона, уровня вторичных оксидных и двузарядных ионов. Используют раствор настройки чувствительности масс-спектрометра 1%-й HNO_3, содержащий 1 мкг/дм^3 Li, Mg, Y, Ce, Tl, Co. Затем проводят переключение на режим работы с реакционной ячейкой. Для этого необходимо отредактировать значения, нужные для работы в режиме с гелием: напряжение на линзе, фокусирующей на квадруполь, смещающее напряжение на октополе, смещающее напряжение на квадруполе. Проводят настройку прибора в режиме *Reaction Mode*, устанавливают скорость подачи гелия для получения оптимальной чувствительности. Файл с настроечными параметрами сохраняют в программе прибора и при последующем измерении настройки могут потребоваться только для вытягивающих линз. Пример режима проведения измерений подготовленных проб в табл. 5.

Перед проведением анализа необходимо, чтобы газ-реактант заполнил все подающие пути и реакционную ячейку, установить скорость потока гелия 10 мл/мин и оставить прибор на 30 минут для стабилизации, после чего можно проводить измерение аналитического сигнала.

Таблица 5

Условия выполнения анализа на масс-спектрометре в реакционном режиме (*Reaction mode*)

Параметры	Значения
Мощность высокочастотного сигнала (Вт)	1 500—1 600
Расстояние от горелки до отбирающего конуса (мм)	7,2
Смещение горелки по горизонтали (мм)	–0,2
Смещение горелки по вертикали (мм)	0,8
Скорость потока газа носителя (л/мин)	0,9
Скорость потока поддувочного газа (л/мин)	0,34
Насос для распылителя (об./мин)	0,1
Температура распылительной камеры (°С)	2
Вытягивающая линза 1 (В)	–2,7
Вытягивающая линза 2 (В)	–141,5
Смещающая омега-линза для 7 500cx (В)	–22
Омега-линза (отделяет ионы) для 7 500cx (В)	0,2
Линза на входе реакционной ячейки (В)	–40
Линза, фокусирующая на квадруполь (В)	–8
Линза на выходе реакционной ячейки	–66
Высокочастотное напряжение на октополе (В)	150
Смещающее напряжение на октополе (В)	–18
Смещающее напряжение на квадруполе (В)	–16
Период интегрирования при концентрации до 50 мкг/л* (с)	0,50
Скорость подачи гелия (мл/мин)	5,5
Скорость подачи образца (мл/мин)	0,4
* 1 л = 1 · 10^{-3}м	

9.2. Подготовка посуды

Тефлоновые и кварцевые стаканы микроволновой системы пробоподготовки, пластиковую и кварцевую посуду (в том числе новые) отмывают в теплой проточной воде. Далее промывают в УЗ-мойке при температуре 45—50 °С: 3—4 раза в дистиллированной воде по 10 мин со сменой воды, затем 30 мин в азотной кислоте, разбавленной дистиллированной водой 1 : 5 (обработку проводить в пластиковом контейнере), затем промывают в дистиллированной воде 3—4 раза по 10 мин со сменой воды. Ополаскивают деионизованной водой. Посуду для микроволновой системы, пробирки для стандартных образцов хранят в герметично закрытом пластиковом контейнере, посуду для приготовления проб и пробирки для готовых растворов проб (виалы для встроенного автома-

тического пробоотборника) хранят до использования в тефлоновых или полиэтиленовых емкостях в деионизованной воде.

Пипетки многократного использования промывают горячей проточной водой, замачивают на 24 часа в азотной кислоте, разбавленной дистиллированной водой 1 : 5, промывают 4—5 раз в дистиллированной воде, меняя воду, ополаскивают деионизованной водой. Хранят в герметично закрытом пластиковом контейнере.

9.3. Приготовление основных растворов

9.3.1. Пример приготовления растворов стандартных образцов с использованием в качестве основного многоэлементного стандартного образца с массовыми концентрациями анализируемых элементов 10 мг/дм^3.

9.3.2. Раствор № 1 с массовыми концентрациями ионов анализируемых элементов 100 мкг/дм^3.

Готовят из раствора стандартного образца с массовыми концентрациями анализируемых элементов 10 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят автоматическим дозатором или пипеткой 0,5 см^3 раствора стандартного образца с массовыми концентрациями анализируемых элементов 10 мг/дм^3 и доводят объем в колбе до метки 1%-м раствором азотной кислоты. Хранят 3—5 дней в полипропиленовых пробирках.

9.3.3. Раствор № 2 с массовыми концентрациями анализируемых элементов 50 мкг/дм^3.

Готовят из раствора стандартного образца с массовыми концентрациями анализируемых элементов 10 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят дозатором или пипеткой 0,5 см^3 раствора стандартного образца с массовыми концентрациями анализируемых элементов 10 мг/дм^3 и доводят объем в колбе до метки 1%-м раствором азотной кислоты. Хранят 3—5 дней в полипропиленовых пробирках.

9.3.4. Раствор № 3 с массовыми концентрациями анализируемых элементов 10 мкг/дм^3.

Готовят из раствора № 1 с массовыми концентрациями анализируемых элементов 100 мкг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят дозатором или пипеткой 5 см^3 раствора № 1 и доводят объем в колбе до метки 1%-м раствором азотной кислоты. Хранят 3—5 дней в полипропиленовых пробирках.

9.3.5. Раствор внутреннего стандарта с массовыми концентрациями элементов сравнения (германий, индий, тербий) 1 000 мкг/дм^3.

Готовят из основного раствора с массовой концентрацией элементов сравнения 10 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят дозатором или пипеткой 5,0 $см^3$ основного раствора с массовой концентрацией элементов сравнения 10 $мг/дм^3$ и доводят объем в колбе до метки 1%-м раствором азотной кислоты. Раствор хранят в полипропиленовой пробирке 5—7 дней.

9.3.6. Раствор внутреннего стандарта с массовыми концентрациями элементов сравнения (германий, индий, тербий) 100 $мкг/дм^3$.

Готовят из раствора с массовой концентрацией элементов сравнения 1 000 $мкг/дм^3$.

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят дозатором или пипеткой 5,0 $см^3$ раствора внутреннего стандарта с массовой концентрацией элементов сравнения 1 000 $мкг/дм^3$ и доводят объем 1%-м раствором азотной кислоты до метки. Переливают в полипропиленовую пробирку. Раствор хранят в полипропиленовой пробирке 3—5 дней.

9.3.7. Раствор азотной кислоты 1%-й.

Отмеренные дозатором или пипеткой 4,7 $см^3$ концентрированной азотной кислоты плотностью 1,415 $г/см^3$ смешивают с 495 $см^3$ деионизованной воды, отмеренной цилиндром. Хранят в полиэтиленовой посуде.

9.3.8. Раствор с массовыми концентрациями лития, магния, иттрия, церия, таллия, кобальта 1 $мкг/дм^3$.

Настроечный раствор с массовыми концентрациями лития, магния, иттрия, церия, таллия, кобальта 1 $мкг/дм^3$ применяют без дополнительных процедур подготовки.

При использовании настроечного раствора для *ICP-MS* с более высоким содержанием элементов (например, 10 $мкг/дм^3$) проводят соответствующее разбавление его 1%-м раствором азотной кислоты. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят дозатором или пипеткой 10 $см^3$ настроечного раствора с массовой концентрацией 10 $мкг/дм^3$ и доводят раствор до метки 1%-м раствором азотной кислоты. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 6 месяцев.

При использовании более концентрированных комплексных стандартных образцов или ГСО следует предварительно приготовить из них раствор с массовой концентрацией анализируемых элементов 10 $мг/дм^3$, далее приготовить растворы в соответствии с п.п. 9.3.2—9.3.4.

9.4. Приготовление градуировочных растворов

Растворы № 1, 2, 3, раствор внутреннего стандарта с массовой концентрацией элементов сравнения (германий, индий, тербий) 100 $мкг/дм^3$ и раствор 1%-й азотной кислоты в объемах, приведенных в табл. 6, дозатором вносят в пробирки для автоматического пробоотборника вместимостью 6 $см^3$. Градуировочные растворы применяют свежеприготовленными.

Таблица 6

Приготовление растворов для установления градуировочной характеристики (объем полученного раствора 5 $см^3$)

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Массовая концентрация элемента в градуировочных растворах, мкг/$дм^3$	0	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0	50,0
Объем раствора № 3 10 мкг/$дм^3$, $см^3$	–	0,05	–	0,5	–	–	–
Объем раствора № 2 50 мкг/$дм^3$, $см^3$	–	–	0,05	–	0,5	–	–
Объем раствора № 1 100 мкг/$дм^3$, $см^3$	–	–	–	–	–	0,5	2,5
Объем комплексного раствора внутреннего стандарта 100 мкг/$дм^3$, $см^3$	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Объем раствора 1%-й HNO_3, $см^3$	4,95	4,90	4,90	4,45	4,45	4,45	2,45

9.5. Построение градуировочной характеристики

Градуировочная характеристика представляет зависимость интенсивности сигнала детектора от концентрации определяемых элементов. Градуировочную характеристику устанавливают ежедневно на приготовленных градуировочных растворах. Рабочую серию, состоящую из 5—6 растворов, готовят непосредственно перед использованием путем разведения рабочих растворов определяемых элементов и раствора, содержащего элементы сравнения (внутренний стандарт) (табл. 6).

Определение градуировочной зависимости, обработка и хранение результатов градуировки выполняются программным обеспечением спектрометра.

9.6. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят перед началом анализа проб. Проверка заключается в измерении содержания элемента в 1—2 градуировочных растворах, массовая концентрация которых соответствует массовым концентрациям в анализируемых пробах и с учетом установленного диапазона измерений в анализируемом растворе пробы (табл. 1).

Градуировка признается стабильной, если расхождение между известным значением массовых концентраций определяемого элемента в растворе для градуировки и обнаруженным значением концентраций в этом растворе не превышает 12 % (норматив контроля):

$$|C_t - C| \le K_{гр}, \text{ где} \qquad (1)$$

C – аттестованное (расчетное) значение массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки, мкг/дм^3;

C_i – измеренное значение массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки, мкг/дм^3;

$K_{гр}$ – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/дм^3, рассчитанный по формуле:

$$K_{гр} = 0{,}12 \cdot C$$

При невыполнении условия стабильности градуировочной характеристики (1) эксперимент повторяют с другим градуировочным раствором. При повторном невыполнении условия стабильности градуировочной характеристики выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики.

10. Выполнение измерений

10.1. Отбор проб

Отбор проб атмосферного воздуха проводят согласно ГОСТ 17.2.3.01—86.

Для определения разовой концентрации химических элементов исследуемый воздух аспирируют через фильтры АФА или фильтры из кварцевого волокна и отбирают около 6 м^3 воздуха для каждой пробы.

Для определения среднесуточных концентраций отбирают 3—4 разовых пробы через равные промежутки времени в течение суток, отбирая 10—20 м^3 воздуха. Можно проводить дискретный отбор проб, протягивая воздух через фильтр в течение 3—5 суток по 2—4 раза в сутки, фильтры в перерывах между отборами не вынимают из фильтродержателя.

После отбора фильтр сворачивают вчетверо экспонированной поверхностью внутрь, маркируют, помещают в конверт из кальки и в полиэтиленовый пакет.

В сопроводительном документе указывают дату, место отбора, время начала и конца отбора пробы, расход воздуха, температуру воздуха и атмосферное давление на момент отбора пробы.

Срок хранения проб в герметичной упаковке не ограничен.

10.2. Подготовка проб

10.2.1. Перед выполнением измерений проводят подготовку проб способами кислотного растворения или кислотной экстракции в микроволновых системах подготовки проб или в открытых сосудах, «сухого» озоления в муфельных печах. Для каждой партии проб (или как минимум на каждые 20 проб) одновременно с анализируемыми пробами готовят холостые и контрольные пробы.

Холостой пробой служат неэкспонированные фильтры, контрольной – неэкспонированные фильтры с добавкой известного количества

определяемого элемента, используют фильтры той же партии, что и экспонированные фильтры. Используют посуду из той же партии, которая используется для анализа, и добавляют реактивы, что и в анализируемых пробах. Холостые и контрольные пробы проводят через весь ход анализа.

Для учета погрешностей пробоподготовки, разбавления, транспортных помех, улучшения прецизионности при подготовке к пробам добавляют элемент сравнения (внутренний стандарт). В качестве внутреннего стандарта рекомендуется использовать комплексный раствор с содержанием элементов сравнения (Bi, Ge, In, ^{6}Li, Sc, Tb, Y) и раствор, содержащий в качестве элемента сравнения индий (In). Если необходимо измерять в пробе содержание лития, то использование комплексного раствора, указанного выше, недопустимо. Массовая концентрация внутреннего стандарта должна быть одинаковой в градуировочных растворах, анализируемых, контрольных и холостых пробах. Подготовку проб проводят в вытяжном шкафу.

10.2.2. Разложение проб в муфельной печи.

Метод используют для фильтров АФА-ХП и АФА-ВП (анализ алюминия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, лития, магния, марганца, меди, никеля, свинца, стронция, титана, хрома, цинка, вольфрама). Экспонированные фильтры помещают в кварцевые стаканчики, приливают 0,1 см^3 спирта, добавляют около 10 мг сухого аммония сульфата (или 0,5 см^3 20%-го раствора аммония сульфата в деионизованной воде), вносят 0,1 см^3 внутреннего стандарта с массовой концентрацией элемента сравнения индия 100 мкг/дм^3. Стаканчики устанавливают в холодную муфельную печь. Выдерживают при температуре около 100 °С 40—60 мин, далее при температуре 250 °С 40—60 мин, далее озоляют при температуре 450—500 °С 3—3,5 часа.

Образовавшуюся золу смачивают 0,3—0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты (плотностью 1,415 г/см^3), нагревают на песчаной бане и упаривают до состояния влажных солей. При определении вольфрама после охлаждения вносят 0,5 см^3 соляной кислоты, затем снова нагревают и упаривают.

После охлаждения растворяют в 5 см^3 1%-й азотной кислоты, переносят в мерную полипропиленовую пробирку вместимостью 15 см^3, 2—3 раза ополаскивают стаканчик 1 см^3 1%-й азотной кислоты, перенося каждый смыв в пробирку, объем доводят до 10 см^3 1%-й азотной кислотой, закрывают пробирку, перемешивают пробу.

10.2.3. Микроволновое разложение проб.

Метод используют для разложения фильтров типа АФА-ХА при анализе всех перечисленных в методике химических элементов. Подготовку проб проводят в соответствии с программой, прилагаемой к используемой микроволновой системе подготовки проб.

Пример программы проведения микроволнового разложения

Фильтры помещают во фторопластовые стаканы (или кварцевые вкладыши) микроволновой системы разложения проб, вносят 0,1 $см^3$ внутреннего стандарта с массовой концентрацией элементов сравнения 1 000 $мкг/дм^3$, добавляют 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты (плотностью 1,415 $г/см^3$) и минерализуют пробы 25 мин при температуре не менее 180 °С в соответствии с методикой к микроволновой системе пробоподготовки (этап нагревания 10 мин, этап поддержания рабочей температуры – 15 мин).

При необходимости определения вольфрама добавляют 4 $см^3$ концентрированной азотной кислоты (плотностью 1,415 $г/см^3$), 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты (плотность 1,174 $г/см^3$) и минерализуют пробы 25 мин при температуре не менее 180 °С в соответствии с методикой к микроволновой системе пробоподготовки (этап нагревания – 10 мин, этап поддержания рабочей температуры – 15 мин).

Минерализованную пробу переносят в мерную полипропиленовую пробирку вместимостью 15 $см^3$, 2—3 раза ополаскивают стакан с крышкой, встряхивая его с 1 $см^3$ деионизованной воды, и переносят каждый смыв в пробирку, доводят объем пробы до 10 $см^3$ деионизованной водой, закрывают пробирку, перемешивают пробу.

10.2.4. Растворы проб, полученные после минерализации в муфельной печи или после микроволнового разложения, подготавливают к измерению, проводя разбавление в 10 раз.

Для этого в пробирку автоматического пробоотборника внести 0,5 $см^3$ пробы и 4,5 $см^3$ деионизованной воды (для проб с пробоподготовкой в микроволновой системе) или 1%-й азотной кислоты (для проб из муфельной печи). Для проб из муфельной печи этот этап разбавления можно пропустить. В зависимости от этого необходимо скорректировать объем внутреннего стандарта, вносимого перед минерализацией пробы.

Пробирки закрывают герметизирующей лабораторной пленкой.

Подготовленные растворы направляют на измерение.

10.2.5. Кислотное растворение или экстракция в открытых сосудах.

Метод используют для разложения фильтров типа АФА-ХА или фильтров из кварцевого волокна при анализе всех перечисленных в методике химических элементов.

Фильтр АФА-ХА помещают в стеклянный или кварцевый стакан, добавляют 4,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, вносят 0,1 $см^3$ внутреннего стандарта с массовой концентрацией элементов сравнения 100 $мкг/дм^3$, выдерживают около 30 мин при комнатной температуре. Затем нагревают, не доводя до кипения, до прекращения выделения бурых паров. После охлаждения добавляют 0,3—0,5 $см^3$ перекиси водоро-

да, выдерживают 20—30 мин при комнатной температуре, затем нагревают и упаривают до влажных солей. После охлаждения растворяют в 5 $см^3$ 1%-й азотной кислоты, переносят в мерную полипропиленовую пробирку вместимостью 15 $см^3$, 2—3 раза ополаскивают стаканчик 1 $см^3$ 1%-й азотной кислоты, перенося каждый смыв в пробирку, объем доводят до 10 $см^3$ 1%-й азотной кислотой, закрывают пробирку, перемешивают пробу.

Фильтры из кварцевого волокна помещают в стеклянный или кварцевый стакан, добавляют 5,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, вносят 0,1 $см^3$ внутреннего стандарта с массовой концентрацией элементов сравнения 100 $мкг/дм^3$, выдерживают около 30 мин при комнатной температуре. Затем нагревают, не доводя до кипения, и выпаривают кислоту до 0,3—0,5 $см^3$. После охлаждения в каждый кварцевый стакан приливают 5 $см^3$ 1%-й азотной кислоты, перемешивают, переносят в мерную полипропиленовую пробирку вместимостью 15 $см^3$, 2—3 раза ополаскивают стаканчик с оставшимся фильтром 1 $см^3$ 1%-й азотной кислоты, перенося каждый смыв в пробирку, объем доводят до 10 $см^3$ 1%-й азотной кислотой, закрывают пробирку, перемешивают пробу.

Для ускорения растворения титана и вольфрама, а также больших концентраций алюминия и железа к 4,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты добавляют 1 $см^3$ соляной кислоты.

10.2.6. Подготовка проб, содержащих водорастворимые формы хрома.

Метод используют для фильтров типа АФА-ХА, АФА-ХП, АФА-ВП и фильтров из кварцевого волокна. Фильтр с отобранной пробой помещают в расправленном виде в стакан вместимостью 50 $см^3$, смачивают этиловым спиртом для разрушения гидрофобного покрытия и заливают 3 $см^3$ горячей деионизированной воды. Через 10—15 мин фильтр отжимают стеклянной палочкой и экстракт переносят в пробирку вместимостью 15 $см^3$. Затем фильтр заливают 2—3 $см^3$ холодной деионизированной воды, отжимают и экстракт переносят в ту же пробирку. Экстракт подкисляют, доводя объем до 10 $см^3$ и направляют на измерение.

10.3. Порядок выполнения измерений

10.3.1. Перед началом измерения подготовленных проб измеряют 1—2 градуировочных раствора, соответствующих концентрации анализируемого элемента в пробе. Для выявления и учета возможных изменений чувствительности прибора повторные измерения растворов стандартного образца и контрольных (проверочных) проб (9.4, п. 10.2.1) проводят через 15—20 образцов. Замер проводят с учетом внесенного внутреннего стандарта, используя программное обеспечение масс-спектрометра.

10.3.2. Измеряют раствор 1%-й азотной кислоты с внесенным раствором внутреннего стандарта для определения предела обнаружения.

10.3.3. При измерении свинца, вольфрама и таллия в качестве элемента сравнения рекомендуется использовать тербий, при определении кадмия – индий, при определении остальных элементов – германий. Допустимо использование индия для всех элементов.

10.3.4. При измерении растворов проб в аналоговом режиме работы прибора рекомендуется провести дополнительное разбавление пробы (высококонцентрированные пробы), учитывая данное разбавление при вычислении результатов (коэффициент *К*) или отградуировать прибор также в аналоговом режиме.

11. Обработка (вычисление) результатов измерений

11.1. Результат определения элемента представляют как среднее параллельных (не менее двух) измерений анализируемого раствора.

Массовую концентрацию анализируемого химического элемента в атмосферном воздухе (мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{(\overline{a} - xn) \cdot V_1 \cdot K}{V_0}, \text{ где}$$

С – массовая концентрация химического элемента в атмосферном воздухе, мг/м^3;

$\overline{a}$ – среднее значение массовой концентрации химического элемента в растворе пробы, мкг/дм^3;

хп – массовая концентрация химического элемента в растворе холостой пробы, мкг/дм^3;

V_1 – первоначальный объем минерализованной пробы, дм^3;

К – коэффициент дополнительного разбавления;

V_0 – объем воздуха, отобранный на анализируемые фильтры, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0 °С), дм^3.

V_0 вычисляют по формуле:

$$V_0 = \frac{V \cdot 273{,}2 \cdot P}{(273{,}2 + t) \cdot 760}, \text{ где}$$

V – объем протянутого воздуха, дм^3;

Р – атмосферное давление при отборе пробы воздуха, мм рт. ст.;

t – температура воздуха в момент отбора, °С.

11.2. Коэффициенты для пересчета на оксиды определяемых элементов приведены в прилож. А.

12. Оформление результатов измерений

Результат измерений представляют в виде

$$(C \pm \Delta)\ \text{мг/м}^3, \text{ где}$$

Δ – характеристика погрешности, мг/м^3, при $P = 0{,}95$, значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot C}{100}, \text{ где}$$

δ – показатель точности измерений, значение показателя точности измерений приведено в табл. 1.

13. Процедуры обеспечения достоверности измерений

Обеспечение достоверности измерений в пределах лаборатории организуют и проводят путем проведения проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности, воспроизводимости, оперативного контроля процедуры измерений и контроля стабильности результатов измерений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6—02.

13.1. Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, являются аттестованные растворы ионов анализируемых химических элементов, подготовленные в соответствии с п. 9.3, внесенные на фильтры АФА.

Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, проводят по результатам измерений массовой концентрации химических элементов на фильтрах АФА с одинаковым содержанием измеряемых химических элементов.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{|a_1 - a_2|}{(a_1 + a_2)/2} \cdot 100 \le r_a, \text{ где} \qquad (2)$$

a_1 и a_2 – результаты измерений массовой концентрации химического элемента, полученные в условиях повторяемости, мкг/дм^3;

r_a – предел повторяемости, значение предела повторяемости для установленного диапазона измерений приведено в табл. 7.

Если условие (2) не выполняется, процедуру повторяют.

При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.2. Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности, являются аттестованные растворы ионов анализируемых химических элементов, подготовленные в соответствии с п. 9.3, внесенные на фильтры АФА.

Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной прецизионности (в пределах одной лаборатории, разными операторами, в разное время), проводят по результатам измерений массовой концентрации химических элементов на фильтрах АФА с одинаковым содержанием измеряемых химических элементов.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{|a_1 - a_2|}{(a_1 + a_2)/2} \cdot 100 \leq R_{л,а}, \text{ где} \qquad (3)$$

a_1 и a_2 – результаты измерений массовой концентрации химического элемента, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, т. е. в одной лаборатории в разное время, разными операторами, мкг/дм^3;

$R_{л,а}$ – предел внутрилабораторной прецизионности, значение предела внутрилабораторной прецизионности приведено в табл. 7.

Если условие (3) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении предела промежуточной прецизионности выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. Контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля.

Образцами для контроля процедуры измерений являются аттестованные растворы ионов анализируемых химических элементов, подготовленные в соответствии с п. 9.3, внесенные на фильтры АФА или фильтры из кварцевого волокна.

Образцы готовят таким образом, чтобы массовая концентрация химических элементов соответствовала нижней, верхней границам и середине диапазона измерений.

Измерения массовых концентраций анализируемых химических элементов в образцах для контроля проводят в соответствии с прописью методики измерений.

Таблица 7

Значения пределов повторяемости, внутрилабораторной прецизионности при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовых концентраций элемента в **анализируемом растворе пробы**, мкг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости), r_a, %	Предел внутрилабораторной прецизионности (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях внутрилабораторной прецизионности), $R_{a,a}$, %
1	2	3
алюминий		
От 20 до 200 вкл.	13	17
ванадий		
От 0,3 до 50 вкл.	17	20
вольфрам		
От 0,5 до 100 вкл.	20	25
железо		
От 50 до 500 вкл.	16	17
кадмий		
От 0,3 до 100 вкл.	13	15
кобальт		
От 0,3 до 100 вкл.	15	20
литий		
От 0,3 до 100 вкл.	18	21
магний		
От 10 до 100 вкл.	18	24
марганец		
От 1,5 до 100 вкл.	15	25
медь		
От 10 до 100 вкл.	13	23
мышьяк		
От 0,5 до 100 вкл.	13	16
никель		
От 3 до 100 вкл.	11	26
свинец		
От 0,6 до 100 вкл.	25	27
селен		
От 0,5 до 100 вкл.	26	23
стронций		
От 1,5 до 100 вкл.	14	20
таллий		
От 0,3 до 100 вкл.	10	17

Продолжение табл. 7

1	2	3
титан		
От 3,0 до 100 вкл.	16	26
хром		
От 3,0 до 100 вкл.	12	21
цинк		
От 20 до 100 вкл.	17	26

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля точности K. Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_i - C_{am} |, \text{ где}$$

C_i – результат контрольного измерения массовой концентрации химического элемента в образце для контроля, мкг/дм^3;

C_{am} – аттестованное значение массовой концентрации химического элемента в образце для контроля, мкг/дм^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_{л,а}, \text{ где}$$

$\Delta_{л,а}$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений аналитической стадии методики и соответствующие аттестованному значению измеряемого химического элемента в образце для контроля, рассчитанные по формуле:

$$\Delta_{л,а} = 0{,}01 \cdot \delta_{л,а} \cdot C_{am}, \text{ где}$$

$\delta_{л,а}$ – границы относительной погрешности результатов измерений аналитической стадии методики (без учета погрешности отбора проб, которая составляет не более ± 5 %), приведенные в табл. 3.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (4)$$

При невыполнении условия (4) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (4) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Примечание. При использовании настоящих методических указаний целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории Российской Федерации по соответствующему указателю стандартов, составленному на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящими методическими указаниями, следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

Приложение А

Коэффициенты пересчета элементов в их оксиды

Элемент	Оксид	Коэффициент
Al	Al_2O_3	1,89
V	VO_2	1,63
V	V_2O_5	1,78
W	WO_3	1,26
Fe	Fe_2O_3	1,43
Cd	CdO	1,14
Co	CoO	1,27
Mg	MgO	1,66
Mn	MnO	1,29
Mn	MnO_2	1,58
Cu	CuO	1,25
As	As_2O_3	1,32
Ni	NiO	1,27
Pb	PbO	1,08
Se	SeO_2	1,41
Ti	TiO_2	1,67
Zn	ZnO	1,25
Cr	Cr_2O_3	1,46
Cr	CrO_3	1,92

Методические указания разработаны Федеральным бюджетным учреждением науки «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» (Уланова Т. С., Зайцева Н. В., Гилева О. В., Стенно Е. В., Вейхман Г. А., Недошитова А. В., Баканина М. А.).

gost.e-ecolog.ru