МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РД

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ 52.18.827–

2016

МАССОВАЯ ДОЛЯ РТУТИ В ПРОБАХ ПОЧВ, ГРУНТОВ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии «холодного пара»

Обнинск
2017

gost.e-ecolog.ru

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Н.Н. Лукьянова, Т.Н. Моршина, Т.Б. Мамченко, Е.П. Вирченко, Л.П. Копылова, А.Ф. Ковалев

3 СОГЛАСОВАН с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 18.10.2016

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 19.10.2016

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «НПО «Тайфун».
Свидетельство об аттестации методики измерений
№ 18.10.827/01.00305–2011/2016 от 10.02.2016

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.18.827–2016 от 31.10.2016 г.

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

СОДЕРЖАНИЕ

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 4
4 Требования к показателям точности измерений 5
5 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, материалам, реактивам 7
6 Метод измерений 10
7 Требования безопасности, охраны окружающей среды 10
8 Требования к квалификации операторов 11
9 Требования к условиям измерений 11
10 Подготовка к выполнению измерений 11
10.1 Подготовка посуды 11
10.2 Отбор и хранение проб 12
10.3 Приготовление растворов и реактивов 12
10.4 Кислотная минерализация проб 15
10.5 Подготовка спектрометра к работе 16
10.6 Установление градуировочной характеристики 16
11 Порядок выполнения измерений 17
12 Обработка результатов измерений 17
13 Оформление результатов измерений 18
14 Внутренний контроль качества результатов анализа 19
14.1 Общие положения 19
14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики 19
14.3 Оперативный контроль процедуры анализа с использованием ОК 20
14.4 Оперативный контроль процедуры анализа с использованием метода добавок 21
14.5 Контроль повторяемости результатов анализа 22

Приложение А (рекомендуемое) Форма рабочего журнала результатов анализа массовой доли ртути 23
Приложение Б (рекомендуемое) Форма журнала оперативного контроля показателя точности с использованием ОК 24
Приложение В (рекомендуемое) Форма журнала оперативного контроля показателя точности с использованием метода добавок 25
Библиография 26

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ ДОЛЯ РТУТИ В ПРОБАХ ПОЧВ, ГРУНТОВ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Методика измерений
методом атомно-абсорбционной спектроскопии
«холодного пара»

Дата введения – 2017–09–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерения (далее – методика) массовой доли ртути (валового содержания) в пробах почв, грунтов, донных отложений и биологического материала (далее – пробы) методом атомно-абсорбционной спектроскопии «холодного пара» в диапазоне измерений от 0,005 до 5,0 мг/кг.

Примечание – Верхний предел измерения массовой доли ртути может быть увеличен путем разбавления минерализованной пробы.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

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 12.4.021–75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

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

ГОСТ 17.4.1.02–83 Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения

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

ГОСТ 17.4.3.03–85 Охрана природы. Почвы. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ

ГОСТ 17.4.3.04–85 Охрана природы. Почвы. Общие требования к контролю и охране от загрязнения

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

ГОСТ 7269–79 Мясо. Методы отбора образцов и органолептические методы определения свежести

ГОСТ 27262–87 Корма растительного происхождения. Методы отбора проб

ГОСТ 29269–91 Почвы. Общие требования к проведению анализов

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

ГОСТ Р 8.563–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений

ГОСТ Р 12.1.019–2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ Р ИСО 5725–(1-6)–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений

РМГ 61–2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

РМГ 76–2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

ГН 2.1.7.2041–06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве

СанПиН 2.3.2.1078–01 Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов

Примечания

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

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

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

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

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 Термины и определения

В настоящем руководящем документе применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **почва**: Поверхностный слой суши, возникший в результате изменения горных пород под воздействием живых и мертвых организмов (растительных, животных и микроорганизмов), солнечного тепла и атмосферных осадков.

3.2 **грунт**: Горные породы, почвы, техногенные образования, представляющие собой многокомпонентную и многообразную геологическую систему и являющиеся объектом инженерно-хозяйственной деятельности человека.

3.3 **донные отложения**: Донные наносы и твердые частицы, образовавшиеся и осевшие на дно в результате внутриводоемных процессов, в которых участвуют вещества, как естественного происхождения, так и антропогенные.

3.4 **биологический материал**: Любая ткань или жидкость живого организма (мышцы, волосы, кожа, кости, биологические жидкости, ткани растения и т.д.).

3.5 **промежуточный градуировочный раствор**: Раствор с известной массовой концентрацией ртути, который используется для приготовления рабочих градуировочных растворов.

3.6 **рабочий градуировочный раствор**: Раствор с известной массовой концентрацией ртути, который используется для установления градуировочной характеристики.

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

3.8 **холостая проба**: Проба, проходящая все стадии анализа, что и реальная проба, но не содержащая определяемый компонент.

3.9 единичное определение: Однократное проведение всей последовательности операций, предусмотренной методикой анализа вещества или материала объекта аналитического контроля.

[ГОСТ Р 52361–2005, статья 23]

3.10 параллельные определения: Серия единичных определений, выполненных в условиях повторяемости.

[ГОСТ Р 52361–2005, статья 24]

3.11 **результат измерений**: Значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерений.

4 Требования к показателям точности измерений

4.1 Метрологические требования при выполнении измерений массовой доли ртути в пробах установлены в ГОСТ Р 8.563, ГОСТ 17.4.3.03, ГОСТ 17.4.1.02, ГОСТ 17.4.3.04, ГОСТ 29269.

4.2 Предельно допустимые концентрации (ПДК) и допустимые уровни (ДУ) ртути в пробах приведены в таблице 1.

Таблица 1

Наименование определяемого компонента	Наименование исследуемого компонента природной среды	Величина ПДК по ГН 2.1.7.2041, мг/кг	Величина ДУ по СанПиН 2.3.2.1078, мг/кг
Ртуть	Почва	2,1	-
	Мясо	-	0,03
	Рыба пресноводная не хищная	-	0,30
	Рыба пресноводная хищная	-	0,60
	Рыба морская	-	0,50

4.3 Показатели точности и ее составляющие установлены в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725–1–ГОСТ Р ИСО 5725–6 и РМГ 61.

4.4 Диапазоны измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики – повторяемости, воспроизводимости и точности приведены в таблице 2.

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости приведены в таблице 3.

Таблица 2

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений X, мг/кг	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, мг/кг	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, мг/кг	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью P=0,95) $\pm\Delta_m$, мг/кг
Ртуть	От 0,005 до 0,030 включ.	$0,16 \cdot X$	$0,29 \cdot X$	$0,61 \cdot X$
	Св. 0,03 до 5,00 включ.	$0,11 \cdot X$	$0,21 \cdot X$	$0,40 \cdot X$
*Показатель воспроизводимости получен по результатам исследований в пяти лабораториях				

Таблица 3

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений X, мг/кг	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, мг/кг	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, мг/кг
Ртуть	От 0,005 до 0,030 включ.	$0,44 \cdot X$	$0,80 \cdot X$
	Св. 0,03 до 5,00 включ.	$0,31 \cdot X$	$0,58 \cdot X$

5 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, материалам, реактивам

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

- пламенный атомно-абсорбционный спектрометр (далее - спектрометр), типа Varian AA 140;
- ртуть-гидридная приставка VGA 77;
- спектральная лампа с полым катодом для определения ртути;
- аргон газообразный и жидкий по ГОСТ 10157–79;
- весы лабораторные среднего (III) класса точности, с максимальной нагрузкой 200 г по ГОСТ Р 53228–2008;
- шкаф сушильный ШС-3 с диапазоном рабочей температуры от 50 °С до 200 °С;
- государственный стандартный образец состава раствора ионов ртути с массовой концентрацией ионов ртути (II) 1,0 г/дм^3 по ГСО 7879–2001;
- государственный стандартный образец состава чернозема типичного ГСО 2507–83, ГСО 2508–83, ГСО 2509–83;

- TORT-2 Lobster Hepatopancreas Reference Material for Trace Metals, National Research Council Canada (сертифицированный образец биологического материала);

- MESS-3 Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals, National Research Council Canada (сертифицированный образец донных отложений);

- холодильник бытовой, обеспечивающий температурные режимы от минус 18 °С до 10 °С;

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

- аппарат для получения бидистиллированной воды типа БД - 2;

- плита нагревательная ES-HF3040;

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

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

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

- полипропиленовые наконечники к пипеткам LAB MATE+, вместимостью от 1,0 до 5,0 $см^3$;

- колбы мерные исполнения 2, 2-го класса точности вместимостью: 25 $см^3$ – 50 шт., 50 $см^3$ – 10 шт., 100 $см^3$ – 5 шт., 500 $см^3$ – 2 шт., 1000 $см^3$ – 2 шт. по ГОСТ 1770–74;

- колбы типа Кн, исполнения 2, из термического и химически стойкого стекла, номинальной вместимостью 50 $см^3$ - 50 шт. по ГОСТ 25336–82;

- флаконы и банки цилиндрические полиэтиленовые с навинчивающимися крышками для хранения проб и реактивов вместимостью: 25 $см^3$ – 50 шт., 50 $см^3$ – 10 шт., 100 $см^3$ – 10 шт., 200 $см^3$ – 3 шт., 500 $см^3$ – 2 шт., 1000 $см^3$ – 2 шт. по ТУ 6-19-45–74;

- ступка № 5 с наибольшим наружным диаметром 140 мм по ГОСТ 9147–80;

- пестик № 3 высотой 170 мм по ГОСТ 9147–80;

- сита почвенные с сеткой 1 мм по ГОСТ 6613–86;

- воронки типа В, диаметром 56 мм, высотой 80 мм из химически стойкого стекла – 50 шт. по ГОСТ 25336–82;

- воронки типа В, диаметром 36 мм, высотой 50 мм из химически стойкого стекла – 50 шт. по ГОСТ 25336–82;

- цилиндры мерные исполнения 1, вместимостью 500 $см^3$ – 2 шт. по ГОСТ 1770–74;

- бюксы алюминиевые с крышкой – 20 шт.;

- фильтры обеззоленные «белая лента» диаметром 9 см по ТУ 2642-001-42624157–98.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательного оборудования и материалов с характеристиками, обеспечивающими погрешность измерения, указанную в разделе 4 и с квалификацией не ниже указанной в 5.1.

5.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы:

- кислота азотная по ГОСТ 11125–84, ос. ч.;

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

- кислота соляная по ГОСТ 14261–77, ос. ч.;

- кислота серная по ГОСТ 14262–78, ос. ч.;

- натрия гидроксид по ГОСТ 4328–77, х. ч.;

- олово двухлористое двухводное по ТУ 2623-032-00205067–2003, ч.;

- калий двухромовокислый по ГОСТ 4220–75, х. ч.;

- натрий серноватистокислый 5-водный по ГОСТ 27068–86, ч. д. а.;

- калий марганцовокислый по ГОСТ 20490–75, х. ч.;

- сода кальцинированная техническая по ГОСТ 5100–85;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

- вода для лабораторного анализа 2-ой степени чистоты по ГОСТ Р 52501–2005 (далее – вода для лабораторного анализа).

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

6 Метод измерений

Измерения массовой доли ртути в пробах выполняют методом атомно-абсорбционной спектроскопии «холодного пара», включающим следующие этапы:

- кислотная минерализация проб;
- химическое восстановление ртути (II) под действием восстановителя до элементарного состояния;
- измерение массовой концентрации ртути (II) методом атомно-абсорбционной спектроскопии «холодного пара»;
- расчет массовой доли ртути в пробах.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 При выполнении измерений массовой доли ртути в пробах соблюдают требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007, ГОСТ Р 12.1.019 и [1].

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

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

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

7.5 Для обезвреживания растворов ртути их сливают в специальный сосуд вместимостью от 2,5 до 3,0 дм^3 , куда предварительно помещают 250 см^3 раствора, содержащего 13 г перманганата калия и 1 см^3

концентрированной серной кислоты. После заполнения сосуда примерно на 2/3 его объема в него добавляют раствор серноватистокислого натрия и гидроксида натрия (20 г гидроксида натрия растворяют в 80 см^3 дистиллированной воды и добавляют 10 г серноватистокислого натрия) до исчезновения малиновой окраски и прекращения выпадения осадка. После отстаивания декантируют воду над осадком в канализацию, осадок переносят в герметично закрывающуюся банку для утилизации.

8 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием, прошедших соответствующую подготовку, имеющие навыки работы в химической лаборатории и освоившие методику.

9 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С .....от 15 до 35;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.).....от 84 до 106,7 (от 630 до 800);
- относительная влажность окружающего воздуха, %...от 20 до 80;
- напряжение питающей сети переменного тока, В.....220±20
- частота питающей сети, Гц .....50±1

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Подготовка посуды

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

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

- тщательно вымыть водопроводной водой с моющими средствами;
- замочить не менее чем на 1 ч в горячей, разбавленной (1:3) соляной кислоте;
- тщательно вымыть водопроводной водой;
- промыть разбавленной (1:3) азотной кислотой;
- 3-4 раза ополоснуть дистиллированной водой;
- промыть водой для лабораторного анализа.

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

10.2 Отбор и хранение проб

10.2.1 Отбор и хранение проб почвы, грунта и донных отложений проводят в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01, ГОСТ 17.4.4.02 и ГОСТ 17.1.5.01.

Пробы хранят в охлажденном (от 0 °С до минус 3 °С) или замороженном (до минус 20 °С) состоянии.

Возможно хранение проб почв, грунтов и донных отложений в воздушно-сухом состоянии. Для этого усредненную пробу массой 50 г переносят в фарфоровую чашку, высушивают на воздухе в темном месте при перемешивании, растирают в ступке и просеивают через сито с размером ячейки 1 мм. Пробы хранят в темноте в течение года.

10.2.2 Отбор и хранение проб биологического материала проводят в соответствии с ГОСТ 31339, ГОСТ 7269 и ГОСТ 27262. Отобранные пробы хранят в замороженном виде при температуре от минус 16 °С до минус 20 °С в течение года.

10.3 Приготовление растворов и реактивов

10.3.1 Раствор азотной кислоты (1:3)

Раствор азотной кислоты (1:3) готовят путем разбавления 330 $см^3$ концентрированной азотной кислоты дистиллированной водой до 1000 $см^3$ в стакане из химически стойкого стекла.

10.3.2 Раствор соляной кислоты (1:3)

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

10.3.3 Раствор азотной кислоты (1:1)

Раствор азотной кислоты (1:1) готовят путем разбавления 500 $см^3$ концентрированной азотной кислоты до 1000 $см^3$ водой для лабораторного анализа.

10.3.4 Раствор бихромата калия 20 %-ный

Для приготовления раствора бихромата калия 20 %-ного в мерную колбу объемом 100 $см^3$ помещают 20,0 г калия двухромовокислого, доводят до метки разбавленной (1:1) азотной кислотой, перемешивают.

10.3.5 Раствор перманганата калия, 5 %-ный

Для приготовления раствора перманганата калия, 5 %-ного в мерную колбу объемом 500 $см^3$ помещают 25,0 г калия марганцовокислого и растворяют при перемешивании в воде для лабораторного анализа.

10.3.6 Раствор восстановителя – хлорида олова

Для приготовления раствора восстановителя – хлорида олова в мерную колбу объемом 500 $см^3$ помещают 150 г хлорида олова двухводного, приливают 250 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, перемешивают и доводят до метки водой для лабораторного анализа. Хранят в стеклянной посуде в холодильнике 1 мес.

10.3.7 Раствор для разбавления

Для приготовления раствора для разбавления в мерную колбу объемом 1 $дм^3$ приливают 120 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, 60 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, доводят до метки водой лабораторного анализа и перемешивают.

10.3.8 Промежуточные градуировочные растворовы ртути с массовыми концентрациями 1000 мкг/дм^3 и 50 мкг/дм^3

Промежуточный градуировочный раствор ртути с массовой концентрацией 1000 мкг/дм^3 готовят из ГСО состава раствора ионов ртути с массовой концентрацией 1,0 г/дм^3. Для этого в мерную колбу вместимостью 200 см^3 вносят 5,0 см^3 концентрированной азотной кислоты, 2,5 см^3 20 %-ного раствора бихромата калия, 0,2 см^3 ГСО, доводят объем до метки водой для лабораторного анализа. Полученный раствор хранят в стеклянной посуде в холодильнике при температуре от 0 °С до 10 °С не более 6 мес.

Промежуточный градуировочный раствор ртути с массовой концентрацией 50 мкг/дм^3 готовят из промежуточного градуировочного раствора ртути с массовой концентрацией 1000 мкг/дм^3. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 1,5 см^3 концентрированной азотной кислоты, 2,5 см^3 промежуточного градуировочного раствора ртути с массовой концентрацией 1000 мкг/дм^3, доводят объем до метки водой для лабораторного анализа. Промежуточный градуировочный раствор ртути с массовой концентрацией 50 мкг/дм^3 готовят в день измерения.

10.3.9 Рабочие градуировочные растворы

Рабочие градуировочные растворы готовят разбавлением промежуточных градуировочных растворов в соответствии с таблицами 4 и 5.

В мерные колбы вносят указанные в таблицах 4 и 5 объемы концентрированных соляной и азотной кислот, промежуточного градуировочного раствора и доводят объем до метки водой для лабораторного анализа. Рабочие градуировочные растворы готовят в день измерения.

Таблица 4

Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора, мкг/дм^3	Объем колбы, см^3	Объем соляной кислоты, см^3	Объем азотной кислоты, см^3	Объем промежуточного градуировочного раствора с массовой концентрацией 50 мкг/дм^3, см^3
0,1	100	12	6	0,2
0,5	100	12	6	1,0
1,0	100	12	6	2,0

Таблица 5

Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора, мкг/дм^3	Объем колбы, см^3	Объем соляной кислоты, см^3	Объем азотной кислоты, см^3	Объем промежуточного градуировочного раствора с массовой концентрацией 1000 мкг/дм^3, см^3
2,0	100	12	6	0,20
5,0	50	6	3	0,25
10,0	50	6	3	0,50
20,0	50	6	3	1,00

10.4 Кислотная минерализация проб

10.4.1 Замороженные пробы размораживают и гомогенизируют. Навеску влажной или воздушно-сухой пробы массой от 0,30 до 1,00 г переносят в коническую колбу вместимостью 50 см^3 приливают 1,0 см^3 концентрированной азотной кислоты, 1,0 см^3 концентрированной хлорной кислоты, 5,0 см^3 концентрированной серной кислоты, закрывают воронками и нагревают на нагревательной плите при температуре от 180 °С до 210 °С в течение 20 мин, охлаждают, приливают 1,0 см^3 перманганата калия 5 %-ного, нагревают на нагревательной плите при температуре от 180 °С до

210 °С в течение 10 мин, охлаждают, приливают 10 см^3 воды для лабораторного анализа, фильтруют в мерные колбы объемом 25 см^3 и доводят до метки водой для лабораторного анализа.

10.4.2 Одновременно с исследуемыми пробами проводят подготовку к анализу холостой пробы. Для этого в коническую колбу вместимостью 50 см^3 приливают 1,0 см^3 концентрированной азотной кислоты, 1,0 см^3 концентрированной хлорной кислоты, 5,0 см^3 концентрированной серной кислоты, закрывают воронками и нагревают на нагревательной плите при температуре от 180 °С до 210 °С в течение 20 мин, охлаждают, приливают 1,0 см^3 перманганата калия 5 %-ного, нагревают на нагревательной плите при температуре от 180 °С до 210 °С в течение 10 мин, охлаждают, приливают 10 см^3 воды для лабораторного анализа, фильтруют в мерные колбы объемом 25 см^3 и доводят до метки водой для лабораторного анализа.

10.5 Подготовка спектрометра к работе

Ртуть-гидридную приставку VGA 77 подключают к спектрометру в соответствии с руководством по эксплуатации. Измерения проводят при следующих условиях:

- длина волны, нм.....253,6
- оптическая щель, нм.....0,7

10.6 Установление градуировочной характеристики

Установление градуировочной характеристики выполняется автоматически с помощью компьютера в соответствии с программным обеспечением каждый раз перед каждой серией измерений. В качестве раствора с нулевой концентрацией при установлении градуировочной характеристики используется раствор для разбавления.

11 Порядок выполнения измерений

При выполнении измерений массовой доли ртути выполняют следующие операции:

- измерения проводят в соответствии с руководством по эксплуатации спектрометра;

- снимают показания спектрометра и заносят в рабочий журнал результатов анализа массовой доли ртути, форма которого приведена в приложении А;

- если измеренная массовая концентрация ртути превышает максимальную массовую концентрацию на установленной градуировочной зависимости, то минерализованную пробу разбавляют.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Массовую долю ртути в пробах почв и донных отложений, мг/кг, рассчитывают на сухой вес по формуле

$$X = \frac{(C - C_{\text{хол}}) \cdot V \cdot P}{m}, \quad (1)$$

где C - измеренное значение массовой концентрации ртути в минерализованной пробе, мкг/дм^3;

$C_{хол}$ – измеренное значение массовой концентрации ртути в холостой пробе, мкг/дм^3;

V – объем раствора, полученный после минерализации пробы, дм^3;

P – коэффициент пересчета на сухую почву;

m – масса пробы, взятая на анализ, г.

12.2 Для определения коэффициента пересчета навеску пробы массой от 5,00 до 10,00 г переносят в пронумерованные, высушенные и взвешенные бюксы. Бюксы и пробу взвешивают с точностью до 0,01 г, помещают вместе с крышками в нагретый сушильный шкаф и высушивают до постоянной массы при температуре (105 ± 10) °С

в течение 5 ч. После высушивания бюксы закрывают крышками, охлаждают в течение 20 мин и взвешивают с точностью до 0,01 г. После взвешивания пробы повторно высушивают в течение 2 ч, охлаждают и взвешивают. Высушивание проводят до получения разности масс пробы при двух последующих взвешиваниях не более 0,02 г.

Коэффициент пересчета определяют по формуле

$$P = \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0}, \quad (2)$$

где m_1 – масса влажной пробы с бюксой и крышкой, г;

m_0- масса пустой бюксы с крышкой, г;

m_2 – масса сухой пробы с бюксой и крышкой, г.

12.3 Массовую долю ртути в пробах биологического материала, мг/кг, рассчитывают на сырой вес по формуле

$$X = \frac{(C - C_{хол}) \cdot V}{m} \quad (3)$$

13 Оформление результатов измерений

Массовую долю ртути в пробах X, мг/кг, представляют в виде

$$X \pm \Delta_m, \quad (4)$$

где $\pm\Delta_m$, – абсолютное значение показателя точности методики, приведенное в таблице 2, мг/кг.

Если массовая доля ртути в пробе ниже нижней границы диапазона измерений, производят следующую запись: «Массовая доля ртути менее 0,005 мг/кг».

14 Внутренний контроль качества результатов анализа

14.1 Общие положения

Внутренний контроль качества результатов анализа в лаборатории выполняется в соответствии с РМГ 76 и предусматривает:

- контроль стабильности градуировочной характеристики;
- оперативный контроль процедуры анализа с использованием образцов для контроля (ОК) или оперативный контроль процедуры анализа с использованием метода добавок;
- контроль повторяемости.

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

14.2.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики спектрометра проводят после измерения каждых 10 проб по градуировочному раствору, в котором массовая концентрация ртути находится в середине диапазона измерений. Градуировочную характеристику спектрометра считают стабильной, если выполняется условие

$$\frac{|C-C_{ст}|}{C_{ст}} \cdot 100 \leq K_{гр} \qquad (5)$$

где C – результат контрольного измерения массовой концентрации ртути в градуировочном образце, мкг /дм^3;

$C_{ст}$ – приписанное значение массовой концентрации ртути в градуировочном образце, мкг/дм^3;

$K_{гр}$ – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, %, $K_{гр}$=10 %.

14.2.2 В случае невыполнения условия (5) градуировочную характеристику строят заново.

14.3 Оперативный контроль процедуры анализа с использованием ОК

14.3.1 Для контроля процедуры анализа используют ОК, который проходит все стадии анализа одновременно с пробами в полном соответствии с разделами 10 и 11.

14.3.2 Для контроля показателя точности с использованием ОК результат контрольного измерения аттестованной характеристики ОК сравнивают с его аттестованным значением.

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

$$K_k = X - B, \quad (6)$$

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

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

14.3.3 Норматив контроля К, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л, \quad (7)$$

где $\Delta_л$ - характеристика погрешности результатов измерений, $\Delta_л = 0,84 \cdot \Delta_m$

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

$$K_k \leq K. \quad (8)$$

При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14.3.5 Результаты контрольной процедуры заносят в журнал оперативного контроля показателя точности с использованием ОК, форма которого приведена в приложении Б.

14.4 Оперативный контроль процедуры анализа с использованием метода добавок

14.4.1 При проведении оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок средствами контроля являются анализируемые пробы. Анализируемую пробу делят на две части. Одну часть оставляют без изменений, во вторую делают добавку ртути. Если массовая доля ртути в пробах находится в диапазоне от 0,005 до 0,030 мг/кг включительно, то величина добавки должна составлять 200 % от массовой доли ртути в анализируемой пробе. При содержании ртути свыше 0,030 мг/кг величина добавки должна составлять 130 % от массовой доли ртути в анализируемой пробе. В условиях внутрилабораторной прецизионности (одни и те же реактивы, один и тот же прибор) проводят анализ пробы и пробы с введенной добавкой в полном соответствии с разделами 10 и 11. Получают результаты контрольных измерений массовой доли ртути в пробе X и в пробе с внесенной известной добавкой $X_д$. Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$K_k = X_Д - X - Д, \quad (9)$$

где Д – добавка ртути, мг/кг.

Норматив контроля К, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta^2_{л,х'} + \Delta^2_{л,х}}, \quad (10)$$

где $\Delta_{л,х}$ ($\Delta_{л,х}$) – характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая массовой доле ртути в пробе с добавкой и пробе без добавки, мг/кг.

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

$$|K_K| \leq K, \tag{11}$$

то процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) принимают меры по устранению причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

14.4.4 Результаты контроля процедуры измерений с использованием метода добавки заносят в журнал оперативного контроля показателя точности с использованием метода добавок, форма которого приведена в приложении В.

14.5 Контроль повторяемости результатов анализа

14.5.1 Для контроля повторяемости проводят анализ одной из проб в двух повторах в полном соответствии с разделами 10 и 11.

14.5.2 Проверку приемлемости результатов анализа, полученного в условиях повторяемости проводят методом сравнения результатов двух параллельных определений. Расхождение между результатами определений не должно превышать предела повторяемости согласно условию

$$X_1 - X_2 < r, \tag{12}$$

где r – предел повторяемости при измерении массовой доли ртути.

14.5.3 Если условие (12) не выполняется, то выясняют причины, устраняют их и повторяют измерения в соответствии с разделами 10 и 11.

Приложение А
(рекомендуемое)

Форма рабочего журнала результатов анализа массовой доли ртути

Рабочий журнал результатов анализа массовой доли ртути

Проект:

Объект исследования:

Дата проведения измерений:

Шифр пробы	Навеска пробы m, г	Массовая концентрация ртути С, мкг/дм^3	Массовая доля ртути X, мг/кг
Холостая проба № 1			
ОК № 1			
Проба № 1			
Проба № 2			
Проба № 2, дубль			
Проба № 3			
Проба № ...			
Проба № 20			

Оператор _____ подпись _____ расшифровка подписи

Приложение Б
(рекомендуемое)

Форма журнала оперативного контроля показателя точности с использованием ОК

Журнал оперативного контроля показателя точности с использованием ОК

Проект:

Объект исследования:

Дата проведения измерений:

Наименование ОК	Аттестованное значение ртути, в ОК B, мг/кг	Результат контрольного измерения X, мг/кг	Результат контрольной процедуры $K_к$, мг/кг	Норматив контроля K, мг/кг	Вывод

Оператор _____ подпись _____ расшифровка подписи

Приложение В
(рекомендуемое)

Форма журнала оперативного контроля показателя точности с использованием метода добавок

Журнал оперативного контроля показателя точности с использованием метода добавок

Проект:

Объект исследования:

Добавка:

Дата проведения измерений:

Шифр пробы	Массовая доля ртути, мг/кг		Результат контрольной процедуры $K_к$, мг/кг	Норматив контроля K, мг/кг	Вывод
	проба X	проба с добавкой $X_д$			

Оператор _____ подпись _____ расшифровка подписи

Библиография

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

Ключевые слова: ртуть, проба, почва, грунт, донные отложения, биологический материал

Лист регистрации изменений

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

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

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «ТАЙФУН»
(ФГБУ «НПО «ТАЙФУН»)

Победы ул., 4, г. Обнинск Калужской обл., 249038. Телефон: (484)397 15 40, факс: (484)394 09 10
E-mail: post@rpatyphoon.ru, www.rpatyphoon.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№18.10.827/01.00305–2011/2016

Методика измерений массовой доли ртути в пробах почв, грунтов, донных отложений и биологического материала,
разработанная

Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун»), Победы ул., 4, г.Обнинск Калужской обл., 249038,
предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в
РД 52.18.827–2016 Массовая доля ртути в пробах почв, грунтов, донных отложений и биологического материала. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии «холодного пара» (27 с.),
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена:

– по результатам метрологической экспертизы материалов исследований методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Генеральный директор МП **В.М. Шершаков**

Дата выдачи: 10.02.2016

Приложение
к Свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений
№ 18.10.827/01.00305–2011/2016

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.18.827—2016 «Массовая доля ртути в пробах почв, грунтов, донных отложений и биологического материала. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии «холодного пара»,
соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – повторяемости, воспроизводимости, точности

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений X, мг/кг	Показатель повторяемости (среднее квадатическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, мг/кг	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, мг/кг	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью P=0,95) $\pm\Delta_{лн}$, мг/кг
Ртуть	От 0,005 до 0,030 включ.	0,16· X	0,29· X	0,61· X
	Св. 0,03 до 5,00 включ.	0,11· X	0,21· X	0,40· X
* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях				

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – пределов повторяемости, воспроизводимости

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, X, мг /кг	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, мг /кг	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, мг /кг
Ртуть	От 0,005 до 0,030 включ.	0,44·X	0,80·X
	Св. 0,03 до 5,00 включ.	0,31·X	0,58·X

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику измерений РД 52.18.827–2016.

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

Врио начальника ЦМТР **А.Ф. Ковалев**

Подписано в печать 21.08.2017. Формат 60×84/16.
Печать офсетная. Печ. л. 2,2. Тираж 100 экз. Заказ № 3491.

Отпечатано в ООО «Кириллица»
Нижний Новгород, пер. Бойновский, д. 9

gost.e-ecolog.ru