ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ ISO 11885-2011

КАЧЕСТВО ВОДЫ

Определение некоторых элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES)

ЯКАСЦЬ ВАДЫ

Вызначэнне некаторых элементаў метадам атамна-эмісійнай спектраметрыі з індуктыўна звязанай плазмай (ICP-OES)

(ISO 11885:2007, IDT)

Издание официальное

БЗ 8-2010

Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 543.31:543.423.1.06(083.74)(476) МКС 13.060.50 КП 06 IDT

Ключевые слова: качество воды, отбор проб, консервация проб

Предисловие

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации».

1 ПОДГОТОВЛЕН республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт метрологии» (БелГИМ)

ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 20 января 2011 г. № 2

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 11885:2007 Water quality. Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (Качество воды. Определение некоторых элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES).

Международный стандарт разработан подкомитетом SC 2 «Физический, химический и биохимический метод» технического комитета по стандартизации ISO/TC 147 «Качество воды» Международной организации по стандартизации (ISO).

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, и международных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Национальном фонде ТНПА.

В разделе «Нормативные ссылки» ссылки на международные стандарты актуализированы.

Сведения о соответствии государственных стандартов ссылочным международным стандартам приведены в дополнительном приложении Д.А.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 ВЗАМЕН СТБ ИСО 11885-2002

© Госстандарт, 2011

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

Содержание

Введение IV
1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Сущность метода 3
5 Рекомендуемые длины волн, пределы количественного определения и важные источники спектральной интерференции 4
6 Интерференция 6
7 Реактивы 8
8 Аппаратура 10
9 Отбор и консервация проб 12
10 Процедура 14
11 Представление результатов 16
12 Протокол испытаний 16
Приложение А (справочное) Специальные методы минерализации 17
Приложение В (справочное) Данные прецизионности 18
Приложение С (справочное) Описание матриц проб, использованных для межлабораторного исследования 21
Библиография 23
Приложение Д.А (справочное) Сведения о соответствии государственных стандартов ссылочным международным стандартам 24

Введение

При применении настоящего стандарта в каждом случае в зависимости от диапазона, в котором проводятся испытания, необходимо определить, должны ли быть установлены дополнительные условия и в каком объеме.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

КАЧЕСТВО ВОДЫ
Определение некоторых элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES)

ЯКАСЦЬ ВАДЫ
Вызначэнне некаторых элементаў метадам атамна-эмісійнай спектраметрыі з індуктыўна звязанай плазмай (ICP-OES)

Water quality
Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)

Дата введения 2011-07-01

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ – Лица, применяющие настоящий стандарт, должны знать обычные методы работы лаборатории. Настоящий стандарт не рассматривает все вопросы безопасности, связанные с его использованием. Пользователь несет всю ответственность за принятие соответствующих мер безопасности и охраны здоровья, а также обеспечение соответствия всем национальным требованиям.

ВНИМАНИЕ! Испытания, проводимые в соответствии с настоящим стандартом, должны выполняться персоналом, прошедшим соответствующее обучение.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает требования к методу определения массовой концентрации элементов в растворенном, адсорбированном на взвешенных частицах состоянии или общего содержания элементов в природной (поверхностной и подземной), питьевой и сточной воде. Метод применяется к следующим элементам: алюминий, сурьма, мышьяк, барий, бериллий, висмут, бор, кадмий, кальций, хром, кобальт, медь, галлий, индий, железо, свинец, литий, магний, марганец, молибден, никель, фосфор, калий, селен, кремний, серебро, натрий, стронций, сера, олово, титан, вольфрам, ванадий, цинк и цирконий.

Кроме того, с учетом специфичных и дополнительных мешающих факторов указанные элементы могут быть также определены в воде, шламах и отложениях после кислотного разложения, например в воде после разложения согласно ISO 15587-1 или ISO 15587-2. Данный метод применим для определения в сточных водах массовой доли элементов в адсорбированном на взвешенных частицах состоянии при содержании этих частиц менее 2 г/л. Область применения данного метода можно расширить на другие матрицы и на более высокие концентрации взвешенных частиц в воде, если может быть продемонстрировано, что дополнительные интерференции учитываются и тщательно корректируются. Ответственность за подтверждение пригодности метода для измерительной задачи несет пользователь.

Рекомендуемые длины волн, пределы количественного определения и существенные источники спектральной интерференции для определяемых элементов приведены в таблице 1.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные стандарты. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного стандарта (включая все его изменения).

ISO Guide 30:1992 Термины и определения, используемые в области стандартных образцов

ISO 3696:1987 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний

ISO 5667-1:2006 Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по составлению программ и методик отбора проб

Издание официальное

ISO 5667-3:2003 Качество воды. Отбор проб. Часть 3. Руководство по хранению и обращению с пробами воды

ISO 7027:1999 Качество воды. Определение помутнения

ISO 15587-1:2002 Качество воды. Гидролитическое разложение для определения некоторых элементов в воде. Часть 1. Гидролитическое разложение в царской водке

ISO 15587-2:2002 Качество воды. Гидролитическое разложение для определения некоторых элементов в воде. Часть 2. Гидролитическое разложение в азотной кислоте

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяют следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 точность (accuracy): Близость результата испытаний к принятому эталонному значению величины.

Примечание – Термин «точность», когда он относится к серии наблюдаемых значений, описывает сумму составляющих случайной погрешности и общих составляющих систематической погрешности. Точность включает правильность и прецизионность.

3.2 аналит (analyte): Элемент, который должен быть определен.

3.3 концентрация, эквивалентная фону; BEC (background equivalent concentration; BEC): Концентрация аналита, при которой интенсивность аналитического сигнала равна интенсивности фонового сигнала.

3.4 холостой раствор для градуировки (calibration blank solution): Раствор, который приготовлен таким же образом, как и раствор для градуировки, но не содержит аналит.

3.5 раствор для градуировки (calibration solution): Раствор, используемый для градуировки прибора, который приготовлен из базового раствора (базовых растворов) или из сертифицированного стандартного раствора.

3.6 раствор для проверки градуировки (calibration check solution): Раствор с известным составом, который имеет концентрации, находящиеся в пределах диапазона концентраций растворов для градуировки, но приготовлен независимо от них.

3.7 определение (determination): Весь процесс от приготовления раствора испытуемой пробы до измерения и вычисления конечного результата включительно.

3.8 раствор для проверки работы прибора (instrument performance check solution): Раствор, используемый для определения и контроля дрейфа прибора для соответствующих аналитов.

3.9 линейность (linearity): Соотношение в виде прямой линии между (средним) результатом измерения (сигналом) и количеством (концентрацией) определяемого компонента.

3.10 предел обнаружения X_{LD} (limit of detection; X_{LD}): Наименьшее количество или концентрация аналита в испытуемой пробе, которое можно достоверно отличить от нулевого количества.

Примечание – Предел обнаружения должен рассчитываться по формуле

$$X_{LD} = 3\, s_0,$$

где X_{LD} – предел обнаружения;

s_0 – стандартное отклонение результатов как минимум трех измерений холостого раствора с реактивами (3.14), которые не являются выбросами.

[ISO 13530]

3.11 предел количественного определения X_{LQ} (limit of quantification; X_{LQ}): Наименьшее количество или наименьшая концентрация аналита в испытуемой пробе, которое может быть определено с заданной точностью.

Пример – Относительное стандартное отклонение s_{rel} = 33,3 %
$X_{LQ} = 3\, X_{LD} = 9\, s_0$

[ISO 13530]

3.12 средний результат (mean result): Среднее значение результатов n, рассчитанное как интенсивность (отношение) или как массовая концентрация (ρ).

Примечание – Массовая концентрация выражается в миллиграммах на литр, мг/л.

3.13 прецизионность (precision): Близость между независимыми результатами испытаний, полученными при определенных условиях.

Примечание – Прецизионность зависит только от распределения случайных погрешностей и не имеет отношения к истинному или действительному значению.

3.14 холостой раствор с реактивами (reagent blank solution): Раствор, приготовленный путем добавления в растворитель того же количества реактивов, которое добавляется в раствор испытуемой пробы (имеет такой же конечный объем).

3.15 воспроизводимость (reproducibility): Прецизионность в условиях воспроизводимости.

[ISO 3534-2:2006, терминологическая статья 3.3.10]

3.16 условия воспроизводимости (reproducibility conditions): Условия наблюдений, при которых независимые результаты испытаний/измерений получают одним и тем же методом, на идентичных объектах испытаний/измерений, в разных испытательных или измерительных лабораториях, разными операторами, с использованием разного оборудования.

[ISO 3534-2:2006, терминологическая статья 3.3.11]

3.17 стандартное отклонение воспроизводимости (reproducibility standard deviation): Стандартное отклонение результатов испытаний или измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

[ISO 3534-2:2006, терминологическая статья 3.3.12]

3.18 предел воспроизводимости; ***R*** (reproducibility limit; *R*)*:* Критическая разность между результатами, полученными в условиях воспроизводимости при заданной вероятности 95 %.

[ISO 3534-2:2006, терминологическая статья 3.3.14]

3.19 повторяемость (repeatability): Прецизионность в условиях повторяемости.

[ISO 3534-2:2006, терминологическая статья 3.3.5]

3.20 условия повторяемости (repeatability conditions): Условия наблюдений, при которых независимые результаты испытаний/измерений получают одним и тем же методом, на идентичных объектах испытаний/измерений, в одной и той же испытательной или измерительной лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах коротких промежутков времени.

[ISO 3534-2:2006, терминологическая статья 3.3.6]

3.21 стандартное отклонение повторяемости (repeatability standard deviation): Стандартное отклонение результатов испытаний или измерений, полученных в условиях повторяемости.

[ISO 3534-2:2006, терминологическая статья 3.3.7]

3.22 предел повторяемости; ***r*** (repeatability limit; *r*): Критическая разность между результатами, полученными в условиях повторяемости при заданной вероятности 95 %.

[ISO 3534-2:2006, терминологическая статья 3.3.9]

3.23 базовый раствор (stock solution): Раствор с точно известными концентрациями аналитов, приготовленный из химических веществ соответствующей чистоты.

Примечание – Базовые растворы – это стандартные образцы в контексте ISO Guide 30.

3.24 испытуемая проба (test sample): Проба, приготовленная из лабораторной пробы (например, путем измельчения, гомогенизации).

3.25 раствор испытуемой пробы (test sample solution): Раствор, приготовленный с использованием части (навески) испытуемой пробы в соответствии с установленными требованиями таким образом, чтобы его можно было использовать для предполагаемого измерения.

3.26 общая концентрация элемента (total element concentration): Концентрация элемента, определенная в нефильтрованной пробе после минерализации, или сумма концентрации элемента в растворенном состоянии и концентрации элемента в твердых частицах, определенная по 9.5.1 и 9.5.2.

3.27 правильность; смещение (trueness; bias): Близость среднего значения, полученного на основании большой серии результатов испытаний, к принятому эталонному значению величины.

Примечание – Показателем правильности обычно является систематическая погрешность (систематическая погрешность равна сумме составляющих систематической погрешности).

4 Сущность метода

Метод основан на измерении атомной эмиссии посредством оптической спектроскопии. Пробы распыляются, и полученный аэрозоль поступает в плазменную горелку, где происходит атомизация элементов с помощью высокочастотной индуктивно связанной плазмы (ИСП). Спектры регистрируются с помощью дифракционной решетки, и интенсивность линий контролируется детекторами. Сигналы, поступающие от детекторов, обрабатываются и управляются с помощью компьютерной системы. Техника коррекции фона используется для компенсации фоновых составляющих при определении элементов.

5 Рекомендуемые длины волн, пределы количественного определения и важные источники спектральной интерференции

В таблице 1 приведены элементы, на которые распространяется настоящий стандарт, а также рекомендуемые длины волн и типичные пределы количественного определения (LOQ), основанные на данных межлабораторного исследования (см. приложение В). Реальные рабочие пределы обнаружения зависят от типа прибора, детектора, используемой системы ввода пробы и от матрицы пробы. Поэтому приведенные в таблице концентрации могут иметь другие значения (в зависимости от типа приборов).

Помимо этого, в таблице 1 перечислены самые важные источники спектральной интерференции на длинах волн, рекомендуемых для анализа.

Таблица 1 – Рекомендуемые длины волн [a], ориентировочные пределы количественного определения (X_{LQ} [b]) для различных типов приборов и важные источники спектральной интерференции

Элемент	Длина волны, нм	Ориентировочные X_{LQ}		Влияющие элементы
		Радиальный обзор, мкг/л	Аксиальный обзор, мкг/л	
Ag	328,068	(20)	(4)	Fe, Mn, Zr
	338,289	(20)	(10)	Cr, Fe, Zr, Mn
Al	167,079	1	2	Fe, Pb
	308,215	100	17	Fe, Mn, OH, V
	396,152	10	6	Cu, Fe, Mo, Zr
As	188,979	18	14	Al, Cr, Fe, Ti
	193,696	5	14	Al, Co, Fe, W, V
	197,197	(100)	31	Al, Co, Fe, Pb, Ti
B	182,528	(6)	–	S
	208,957	(5)	(7)	Al, Mo
	249,677	10	5	Co, Cr, Fe
	249,772	4	24	Co, Fe
Ba	230,425	–	3	–
	233,527	2	0,5	Fe, V
	455,403	6	0,7	Zr
	493,408	(3)	0,4	–
Be	313,042	(2)	(0,1)	Fe
	313,107	–	(0,3)	V
	234,861	5	(0,1)	–
Bi	223,060	(40)	(17)	Co, Cu, Ti, V
	306,770	(80)	(165)	Fe, Mo, V
Ca	315,887	100	13	Co, Mo
	317,933	26	4	Fe, V
	393,366	0,4	25	V, Zr
	422,673	–	–	V, Mo, Zr
Cd	214,441	1	0 9	As, Cr, Fe, Sc, Sb
	226,502	4	0,2	As, Co, Fe, Ni
	228,802	2	0,5	As, Co, Sc
Co	228,616	6	1	Ti
	238,892	10	3	Fe
Cr	205,559	1	5	Be, Fe, Mo, Ni, Ti
	267,719	4	2	Mn, P, V
	283,563	(10)	(2)	Fe, Mo, V, W
	284,324	(10)	–	Fe

Продолжение таблицы 1

Элемент	Длина волны, нм	Ориентировочные X_{LQ}		Влияющие элементы
		Радиальный обзор, мкг/л	Аксиальный обзор, мкг/л	
Cu	324,754	9	2	Cr, Fe, Mo, Ti
	327,396	4	3	Co, Ti
Fe	238,204	14	(3)	Co
	259,940	6	2	Co
	271,441	–	–	–
Ga	287,424	–	–	Cr
	294,364	–	–	Fe, Ti
	417,204	–	–	Fe, V
In	230,605	–	–	Fe
	325,609	–	–	Mn
	410,175	–	–	Ce
K	766,490	66	20	Ar, Ba, Mg
	769,896	–	(230)	Ba
Li	460,290	900	(700)	Ar, Fe
	670,778	6	10	Ar
Mg	279,078	33	19	Fe
	279,553	1	7	Fe
	285,213	4	14	Cr
Mn	257,610	1	0,4	Cr, Fe, Mo, W
	293,305	(20)	(8)	Al, Cr, Fe, Ti
Mo	202,031	(30)	(2)	Al, Fe, Ni
	204,597	(50)	(6)	Co, Cr
Na	330,237	(20)	300	Zn
	588,995	20	200	Ar, V
	589,592	93	20	Ba
Ni	221,648	10	2	Si
	231,604	15	2	Co, Sb
P	177,434	500	(16)	Cu
	178,221	25	13	Fe, I
	213,618	500	50	Co, Cu, Fe, Mo, Zn
	214,915	330	9	Al, Co, Cu, Mg
Pb	220,353	14	5	Al, Co, Fe, Ti
	283,305	(70)	(20)	Cr, Fe
S	180,669	13	33	As, Ca
	181,975	39	17	Cr, Mo
Sb	206,834	(100)	(4)	Co, Cr, Fe, Mg, Mn
	217,582	(100)	(18)	Pb, Fe
Se	196,089	(100)	(7)	–
	203,984	(100)	(7)	Cr, Sb
Si	212,412	3	(13)	Mo
	251,611	20	10	–
	288,158	(30)	24	Cr
Sn	189,988	(100)	(60)	Cr, Ti
	235,485	(100)	(200)	Cd, Mo
	283,998	–	(120)	

Окончание таблицы 1

Элемент	Длина волны, нм	Ориентировочные X_{LQ}		Влияющие элементы
		Радиальный обзор, мкг/л	Аксиальный обзор, мкг/л	
Sr	407,771	2 6	0,6	Cr
	421,552	0,1	0,1	–
	460,733	(10)	(3)	–
Ti	334,941	(5)	(2)	Cr
	336,123	(10)	(1)	–
	337,280	(10)	–	–
	368,521	(10)	–	Co Cr
V	290,881	(10)	–	Fe, Mo
	292,402	(10)	3	Cr, Fe, Mo, V
	310,229	(10)	(0,7)	Cr, Mg
	311,071	(10)	(1)	Cr, Fe, Mn, Ti
W	202,998	(60)	–	Ni, Zn
	207,912	(30)	(10)	Ni, Mo, V
	209,860	(60)	(20)	–
	222,589	(60)	(30)	Cr, Cu, Ni
	239,711	(60)	–	–
Zn	202,548	–	(3)	Cr, Cu, Co, Ni
	206,200	13	5	Cr
	213,857	3,3	1	Cu, Fe, Ni
Zr	339,197	–	(2)	Mo
	343,823	(10)	(0,3)	–
	354,262	(50)	(1)	–

[a] Длины волн в таблице 1 соответствуют данным таблиц Национального института стандартов и технологий США (NIST) для атомного спектрального анализа (gost.e-ecolog.ru).

[b] Так как некоторые длины волны рекомендуются только для вакуумных приборов и не рекомендуются для приборов с продувкой, выбор длин волн для конкретного прибора необходимо проводить с учетом рекомендации изготовителя.

Примечания

1 X_{LQ} – предел количественного определения (X_{LQ}) согласно 3.11.

2 Большая часть данных по X_{LQ} получена в ходе межлабораторного исследования (см. приложение В). Участников попросили представить свои значения X_{LQ}, вычисленные согласно определению 3.11. В таблице 1 даны медианы представленных данных для матрицы питьевой воды. Данные в скобках – это данные, полученные из других источников.

В настоящем стандарте не установлены инструкции по эксплуатации приборов, так как могут использоваться приборы разных моделей, которые различаются между собой. Вместо этого аналитик должен использовать инструкции изготовителя конкретного прибора.

6 Интерференция

6.1 Общие положения

Матричные эффекты, вызывающие интерференцию спектра и оказывающие мешающее влияние на определение элемента на рекомендуемых длинах волн, вносят вклад в метрологические характеристики данного метода.

Поэтому, чтобы исключить влияние интерференций, каждый раз, когда имеет место новая или необычная матрица пробы, необходимо тщательно рассмотреть пригодность используемого метода для пробы данного типа или же должен быть разработан новый метод. Для валидации метода должны быть выполнены измерения на соответствующих стандартных растворах. Кроме этого, могут быть проведены сравнительные испытания с использованием других аналитических методов, таких как атомно-абсорбционная спектрометрия или масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

Виды интерференции могут быть классифицированы нижеследующим образом.

6.2 Спектральные интерференции

6.2.1 Общие положения

Эти виды интерференций обусловлены эмиссией других элементов, присутствующих в матрице. Погрешность является аддитивной. Как правило, эти интерференции приводят к получению ошибочно высокого значения. В случае влияния фона также могут получаться низкие значения. Наиболее важные источники спектральной интерференции перечислены в таблице 1.

6.2.2 Наложение спектров

6.2.2.1 Наложение спектральной линии другого элемента

На стадии разработки метода задача состоит в том, чтобы избежать наложения линии путем выбора альтернативной неискаженной линии. Если это невозможно, данные эффекты могут быть компенсированы с помощью компьютерной корректировки необработанных данных.

6.2.2.2 Неразрешенное наложение спектров молекулярных полос

Если возможно, должна быть выбрана неискаженная линия. Если это невозможно, данные эффекты могут быть компенсированы с помощью компьютерной корректировки необработанных данных.

6.2.3 Влияние фона

Влияние фона включает:

1) вклад непрерывных или рекомбинационных явлений,

2) вклад рассеянного излучения линий элементов с большой концентрацией.

Эффект фоновых интерференций, как правило, может быть компенсирован путем коррекции фона соответствующей аналитической линии.

6.2.4 Обнаружение спектральной интерференции

Если форма пика изменяется по сравнению с формой пика, полученной в одноэлементном растворе, можно предположить, что имеет место наложение линии. Фоновые изменения лучше всего выявляются путем совмещения спектров холостых проб, стандартных и испытуемых проб. Сравнение результатов измерения конкретного элемента, полученных на разных линиях, должно показать наличие спектральной интерференции.

6.3 Неспектральные интерференции

6.3.1 Физические интерференции

Под физическими интерференциями понимают, как правило, эффекты, связанные с процессами распыления и поступлением пробы в плазму.

Данные эффекты являются результатом изменения вязкости, плотности и/или поверхностного натяжения. Они могут привести к серьезным погрешностям, особенно в случае с пробами с высокими концентрациями растворенных в воде веществ и/или кислоты. Влияние этих видов интерференций можно уменьшить путем сближения матриц (если концентрации аналитов достаточно большие, предпочтительным способом может быть разбавление пробы), или использованием внутреннего стандарта (если не ожидается интерференций, связанных с возбуждением) и/или использованием метода стандартной добавки.

6.3.2 Интерференции, связанные с возбуждением

В зависимости от отношения комнатной (рабочей) температуры к температуре плазмы изменение температуры плазмы в результате введения пробы может привести к увеличению или уменьшению сигнала. Кроме того, элементы, которые легко выделяют электроны, могут вызвать изменение плотности электронов в плазме, что может оказать влияние на распределение между атомными и ионными переходами. Щелочные металлы (Li, K, Na) очень чувствительны к интерференциям, связанным с возбуждением, особенно при аксиальном обзоре.

6.3.3 Химические интерференции

Химические интерференции возникают в результате формирования молекулярных соединений, изменения степени окисления и испарения растворенных веществ. Эти интерференции очень редки. Тем не менее в случае их возникновения они могут привести к серьезным погрешностям.

Пример – Выделение газа сероводорода, а не сульфата, выделение паров йода, а не йодида или йодата.

Если наблюдаются данные эффекты, должны быть предприняты меры по обеспечению одинакового химического состояния.

6.3.4 Обнаружение неспектральных интерференций

Для обнаружения неспектральных интерференций должны быть проведены исследования степени извлечения аналитов.

a) Разбавление

Если концентрация аналита достаточно высокая (превышающая предел обнаружения прибора после разбавления как минимум в 10 раз), то результаты определения аналита в разбавленных пробах не должны отличаться от результатов, полученных на неразбавленных пробах более чем на ±10 % (или какое-либо допустимое контрольное значение, установленное для данной матрицы).

b) Стандартные добавки (проверка степени извлечения)

Степень извлечения проверяют добавлением к аналиту стандартной добавки концентрацией, как минимум в 10 раз превышающей предел обнаружения прибора (максимально в 100 раз превышающей предел обнаружения прибора). Степень извлечения должна составлять от 80 % до 120 % или в пределах установленного контрольного значения для данной матрицы. Если это условие не соблюдается, следует подозревать матричный эффект.

Использование метода стандартной добавки, как правило, позволяет компенсировать неспектральные интерференции.

6.4 Корректировка неспектральных интерференций с помощью внутренних стандартов

Использование внутренних стандартов в некоторых случаях является подходящим методом для определения поправок на интерференции. Данный подход предусматривает добавление в пробу известного количества вещества или материала. После этого пробу анализируют и измеряют отклики на определяемое вещество и на добавленный (внутренний) стандарт. Наблюдаемое значение внутреннего стандарта используют затем для установления отношения сигнала определяемого вещества к концентрации определяемого вещества. Влияние внутреннего стандарта на аналитическую погрешность и тип возможной погрешности будет разным в зависимости от того, какой точно подход будет принят.

Как правило, существует первичная градуировка, в ходе которой для всех элементов определяется отношение отклика к концентрации. Следовательно, каждый последующий анализ будет зависеть от внутреннего стандарта как средства для определения поправок на изменения чувствительности прибора, источником которых могут быть изменения параметров введения пробы или дрейф отклика детектора. В данном случае следует позаботиться об исключении факторов (таких как эффект возбуждения), которые в разной степени влияют на внутренний стандарт и на одно или несколько определяемых веществ, так как они будут являться источниками систематической погрешности. Нелинейность отклика также может быть источником погрешности, за исключением случая, когда величина отклика на внутренний стандарт такая же, как и величина откликов на все анализируемые элементы (что является маловероятным). Данная погрешность может вполне остаться необнаруженной, так как анализ с добавлением внутренних стандартов на нескольких уровнях концентраций проводится очень редко.

Таким образом, данный метод градуировки ведет к увеличению случайной погрешности за счет случайных изменений, связанных с внутренними стандартами. Тем не менее общее значение прецизионности все же может быть лучше, чем в других случаях, так как обеспечение постоянного контроля дрейфа и т. д. позволяет уменьшить наблюдаемое общее стандартное отклонение.

7 Реактивы

7.1 Общие требования

Для определения элементов на уровне следовых и ультраследовых концентраций должны использоваться реактивы соответствующей чистоты. Концентрация аналита или интерферирующих веществ в реактивах и воде должна быть ничтожно мала по сравнению с наименьшей концентрацией, которая должна быть определена.

Все соли должны быть высушены в течение 1 ч при температуре 105 °C, если не установлено никаких иных требований.

Базовые растворы могут быть закуплены или приготовлены из химических веществ или металлов высокой степени чистоты. Предпочтительнее использовать прослеживаемые эталонные растворы.

7.2 Вода 1 класса в соответствии с ISO 3696 для всех приготовлений и разбавлений проб.

7.3 Азотная кислота, $\rho(HNO_3)$ = 1,4 г/мл.

Примечание – Применяется азотная кислота с массовой концентрацией $\rho(HNO_3)$ = 1,40 г/мл [$w(HNO_3)$ = = 650 г/кг] и с массовой концентрацией $\rho(HNO_3)$ = 1,42 г/мл [$w(HNO_3)$ = 690 г/кг]. Оба раствора являются подходящими для использования в данном методе при условии, что в них содержится ничтожно малое количество рассматриваемых аналитов.

7.4 Перекись водорода, $w(H_2O_2)$ = 30 %.

При определении фосфора следует обратить внимание на возможную стабилизацию перекиси водорода фосфорной кислотой, поскольку это влияет на определение фосфора.

7.5 Серная кислота, $\rho(H_2SO_4)$ = 1,84 г/мл.

7.6 Соляная кислота, $\rho(HCl)$ = 1,16 г/мл.

7.7 Соляная кислота, $c(HCl)$ = 0,2 моль/л.

7.8 Сульфат аммония, $(NH_4)_2SO_4$.

7.9 Базовые растворы элементов

Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn, Zr с массовой концентрацией каждого из элементов 1 000 мг/л.

Базовые растворы – это стандартные образцы, как определено в ISO Guide 30. Как одноэлементные, так и многоэлементные базовые растворы доступны в продаже. К ним должна прилагаться адекватная документация с указанием использованной кислоты и описанием методики приготовления. Также допускается использовать базовые растворы с другими концентрациями аналитов (например, 100 мг/л).

Эти растворы могут оставаться стабильными более одного года, но, что касается гарантийного срока хранения, следует учитывать рекомендации изготовителя.

7.10 Промежуточные смешанные стандартные растворы

7.10.1 Общие положения

В зависимости от области применения метода могут требоваться разные многоэлементные стандартные растворы. Как правило, при приготовлении многоэлементных стандартных растворов необходимо учитывать химическую совместимость и возможный гидролиз их компонентов. Необходимо позаботиться о предотвращении химических реакций (например, таких как осаждение).

Необходимо учитывать также различия в чувствительности разных спектрометров.

Многоэлементные стандартные растворы должны оставаться стабильными в течение нескольких месяцев при хранении в темноте.

Гарантированный срок стабильности всех стандартных растворов определяется исходя из рекомендаций изготовителя.

В зависимости от сложности матрицы пробы может потребоваться использование стандартных растворов с матрицей, приближенной по составу к матрице пробы. Сопоставимость матриц должна быть тщательно проверена.

На этапе приготовления многоэлементных стандартных растворов необходимо учитывать химическую совместимость, возможный гидролиз исходных составов и спектральные интерференции. Для того, чтобы исключить спектральные интерференции, в стандартные растворы добавляют реактивы, используемые для минерализации (например, азотную кислоту, серную кислоту, царскую водку).

7.10.2 Многоэлементный стандартный раствор А

ρ(Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Fe, In, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, V, Zn, Bi, Si, W, Zr) = 1 мг/л.

В мерную колбу объемом 1 000 мл наливают примерно 250 мл воды (7.2).

Добавляют 5 мл азотной кислоты (7.3).

Пипеткой в мерную колбу объемом 1 000 мл вносят (1,00 ± 0,01) мл базового раствора каждого элемента (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, V, Zn, Bi, Si, W, Zr) (7.9).

Затем мерную колбу заполняют водой (7.2) до метки и помещают в подходящую бутыль для хранения.

7.10.3 Многоэлементный стандартный раствор В

ρ(Sn, Ti, As, Se, Sb) = 10 мг/л.

В мерную колбу объемом 1 000 мл наливают примерно 250 мл воды (7.2).

Добавляют 5 мл соляной кислоты (7.6).

Пипеткой в мерную колбу объемом 1 000 мл вносят (10,0 ± 0,1) мл базового раствора каждого элемента (Sn, Ti, As, Se, Sb) (7.9).

Затем мерную колбу заполняют водой (7.2) до метки и помещают в подходящую бутыль для хранения.

7.10.4 Многоэлементный стандартный раствор C

ρ(Ba, Be, Sr) = 0,1 мг/л.

В мерную колбу объемом 1 000 мл наливают примерно 250 мл воды (7.2).

Добавляют 5 мл азотной кислоты (7.3).

Пипеткой в мерную колбу объемом 1 000 мл вносят (0,100 ± 0,002) мл базового раствора каждого элемента (Ba, Be, Sr) (7.9).

Затем мерную колбу заполняют водой (7.2) до метки и помещают в подходящую бутыль для хранения.

7.10.5 Стандартный раствор D

ρ(Ag) = 1 мг/л.

В мерную колбу объемом 1 000 мл наливают примерно 250 мл воды (7.2).

Добавляют 5 мл азотной кислоты (7.3). Добавляют 10 мл соляной кислоты (7.6) для стабилизации серебра в форме $AgCl_2$.

Пипеткой в мерную колбу объемом 1 000 мл вносят (1,00 ± 0,01) мл базового раствора серебра (7.9).

Затем мерную колбу заполняют водой (7.2) до метки и помещают в подходящую бутыль для хранения.

7.10.6 Стандартный раствор E

ρ(B) = 10 мг/л.

В мерную колбу объемом 1 000 мл наливают примерно 250 мл воды (7.2).

Добавляют 5 мл азотной кислоты (7.3).

Пипеткой в мерную колбу объемом 1 000 мл вносят (10,0 ± 0,1) мл базового раствора бора (7.9).

Затем мерную колбу заполняют водой (7.2) до метки.

Стандартный раствор готовят в колбах, изготовленных из полиметилпентена или других подходящих пластиковых материалов. Известно, что стандартные растворы C, D и E, т. е. Ba, Ag и B при определенных условиях осаждаются, поэтому для этих элементов рекомендуется готовить отдельные стандартные растворы.

Для стандартного раствора E время вымывания бора из системы ввода проб является более продолжительным и, следовательно, это может стать причиной ошибочно высоких результатов. В этой связи, чтобы избежать переноса остатка, концентрации B следует устанавливать на максимально низком уровне.

7.10.7 Многоэлементный стандартный раствор F

ρ(Ca, Mg, Na, K, C, P) = 100 мг/л.

Пипеткой в мерную колбу объемом 1 000 мл вносят (100 ± 0,1) мл базового раствора каждого элемента (Ca, Mg, Na, K, S, P) (7.9).

Добавляют 5 мл азотной кислоты (7.3).

Затем мерную колбу заполняют водой (7.2) до метки и помещают в подходящую бутыль для хранения.

7.11 Холостой раствор с реактивами

Помещают 50 мл азотной кислоты (7.3) и 1 000 мл воды (7.2) в емкость из полиэтилена высокой плотности (HDPE) или полипропилена (PP). В случае проведения ультраследового анализа должны использоваться емкости из политетрафторэтилена (PTFE). Перед проведением анализа следует убедиться в том, что кислотная матрица и ее концентрация в холостом растворе такие же, что и в стандартном растворе и в растворе пробы.

8 Аппаратура

8.1 Общие требования

Стабильность проб, измерительных растворов и растворов для градуировки в значительной степени зависит от материала емкостей. Следует убедиться, что материал адекватен для конкретной измерительной задачи. В случае определения элементов в диапазоне очень низких концентраций емкости из стекла или поливинилхлорида (PVC) не должны использоваться. Вместо этого рекомендуется использовать емкости из фторопласта (PFA), гексафторэтилен-пропилена (FEP) или кварца, очищенные горячей, концентрированной азотной кислотой в закрытой системе. В случае определения

элементов в диапазоне более высоких концентраций для отбора проб также допускается использование емкостей из полиэтилена высокой плотности или политетрафторэтилена.

Непосредственно перед применением всю лабораторную посуду следует тщательно промыть разбавленной азотной кислотой [например, $w(HNO_3)$ = 10 %] и сполоснуть ее несколько раз водой (7.2).

Допускается использование дозаторов. С их помощью можно готовить растворы для градуировки малых объемов. Допускается использование разбавителей. Следует проверять каждую партию наконечников для пипеток и одноразовых пластиковых емкостей на наличие загрязнений.

Примечание – Что касается условий эксплуатации, то ввиду различий между разными типами и моделями соответствующих приборов конкретизированные инструкции по эксплуатации приборов не могут быть установлены.

8.2 Генератор радиочастоты

8.3 Регулятор массового расхода

Рекомендуется использовать регулятор массового расхода на устройстве подачи газа распылителя.

Примечание – Плазма очень чувствительна к изменениям скорости потока газа распылителя.

8.4 Распылитель с перистальтическим насосом и возможностью регулировки скорости.

К распространенным типам распылителей относятся: концентрический распылитель (например, типа Мейнхарда), распылитель с поперечным потоком, распылитель с V-образной канавкой и циклоническая камера с диафрагмами или без диафрагм. Также разрешается использовать распылители других типов, если может быть продемонстрировано, что они соответствуют заданной цели.

8.5 Ультразвуковой распылитель

Если должны быть измерены очень низкие концентрации, рекомендуется использовать ультразвуковые распылители. В данном специальном типе распылителя раствор пробы закачивается через трубку, конец которой находится возле пластины преобразователя, которая совершает колебания с ультразвуковой частотой. Количество получаемого аэрозоля (эффективность) составляет обычно 10 % – 20 % от количества закаченного раствора. Так как это очень большое количество, аэрозоль перед поступлением в плазму должен быть высушен (подвергнут десольвации). В противном случае плазма потухнет. Аэрозоль транспортируется в плазму с помощью газа распылителя.

К недостаткам ультразвукового распылителя относится его высокая чувствительность к матричным эффектам, пониженная толерантность к пробам, содержащим большое количество растворенных твердых частиц (с массовой концентрацией приблизительно > 0,5 %), и более длительное время промывки.

Для ввода пробы также могут использоваться парообразовательные аппараты для получения пара гидридов или холодного пара.

8.6 Оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой

Компьютеризированный оптико-эмиссионный спектрометр с коррекцией фона.

8.7 Устройство подачи газообразного аргона

Газообразный аргон достаточной степени чистоты, например > 99,95 %.

8.8 Лабораторная посуда

Мерные колбы, колбы Эрленмейера и пипетки.

8.9 Бутыли для хранения базовых растворов, стандартных растворов, растворов для градуировки и растворов пробы.

При определении элементов в диапазоне нормальных концентраций бутыли из полиэтилена высокой плотности или политетрафторэтилена достаточны для хранения проб. При определении элементов на уровне ультраследовых концентраций предпочтение должно отдаваться бутылям, изготовленным из фторопласта или гексафторэтилен-пропилена. Следует убедиться в пригодности выбранных емкостей.

8.10 Дозаторы для кислот разного объема.

8.11 Фильтровальное оборудование

Мембранное фильтровальное оборудование и мембранные фильтры со средним диаметром пор 0,45 мкм, предназначенные для определения следовых концентраций элементов.

Рекомендуется использовать фильтровальную аппаратуру из стекла или политетрафторэтилена, чтобы избежать возможного загрязнения или адсорбции элементов металлов. Следует проверять каждую партию мембранных фильтров на наличие загрязнений.

9 Отбор и консервация проб

9.1 Общие требования

Проводят отбор проб в соответствии с ISO 5667-1 и ISO 5667-3.

Массовые концентрации элементов могут достаточно быстро измениться после отбора проб из-за эффектов десорбции или адсорбции. Это имеет особое значение в случае, например, с As, Ag, B, Bi, Sb, Se, Sn, Ti, W и Zr. Материал, из которого должны быть изготовлены используемые емкости, зависит от массовой концентрации определяемых элементов.

Перед использованием лабораторную посуду, включая бутыли для проб, ополаскивают разбавленной азотной кислотой [например, $w(HNO_3)$ = 10 %], а затем ополаскивают несколько раз водой (7.2). Следует убедиться, что концентрация аналитов, которая может быть десорбирована с поверхности лабораторной посуды и бутылей, ничтожно мала по сравнению с наименьшей определяемой концентрацией.

Во время отбора проб или в максимально короткий срок после отбора проб выполняют нижеуказанные действия по консервации и предварительной обработке проб (фильтрование и консервирование кислотой). В случае с другими матрицами могут требоваться другие действия (см., например, ISO 5667-15 по вопросу консервации отложений).

9.2 Отбор проб для определения растворенных элементов

Для определения количества элементов в растворенном состоянии пробу фильтруют через мембранный фильтр с номинальным диаметром пор 0,45 мкм (8.11) в максимально короткий срок после отбора. Первые несколько порций пробы используют для ополаскивания фильтровальной колбы. Эти порции удаляют и затем отбирают необходимый объем фильтрата.

Если практика показала, что пробы с большим количеством частиц не встречаются, фильтрование может не проводиться. Такие пробы должны быть бесцветными и должны иметь показатель мутности < 1,5 ЕМФ (единица мутности по формазину, измеряемая согласно ISO 7027).

Добавляют 0,5 мл азотной кислоты (7.3) на 100 мл пробы. Следует убедиться, что pH составляет менее 2. В противном случае добавляют необходимое количество азотной кислоты.

В случае определения элементов, образующих соединения, которые осаждаются, например Ag и (после гидролиза) Bi, Sb, Sn или Zr, в дополнительную пробу добавляют 1,0 мл соляной кислоты (7.6) на 100 мл воды. Следует убедиться, что pH составляет менее 1. В противном случае добавляют необходимое количество соляной кислоты.

9.3 Отбор проб для определения элементов, адсорбированных на взвешенных частицах

В максимально короткий срок после отбора фильтруют измеренный объем неконсервированной пробы через мембранный фильтр 0,45 мкм. Помещают фильтр, содержащий твердые частицы в емкость для хранения и/или транспортирования. Консервация не требуется.

9.4 Отбор проб для определения общего содержания элементов

Пробу подкисляют 0,5 мл азотной кислоты (7.3) на 100 мл пробы. По мере необходимости добавляют больше кислоты для достижения pH ≤ 2. При проведении прямого анализа полностью извлекаемых аналитов в пробах питьевой воды с мутностью < 1,5 ЕМФ (единица мутности по формазину, измеряемая согласно ISO 7027), минерализация согласно 9.5.3 может не проводиться.

9.5 Подготовка проб

9.5.1 Подготовка проб для определения массовой концентрации растворенных элементов

Анализируют отфильтрованную, законсервированную пробу непосредственно после получения. Кислотная матрица и ее концентрация должны быть одинаковы в пробах и стандартных растворах, используемых для градуировки. Если при подкислении пробы или в процессе ее транспортирования или хранения возникает осадок, то его растворяют перед анализом посредством введения дополнительного количества кислоты и/или нагревания на плитке.

9.5.2 Подготовка проб для определения массовой концентрации элементов, адсорбированных на взвешенных частицах

Как правило, боросиликатное стекло является подходящим материалом для тех частей емкости, которые контактируют с раствором при минерализации. Если должны быть проанализированы низкие концентрации выщелачиваемых элементов, могут использоваться емкости с контактными частями из других материалов, например кварца (для высоких температур) и из полиэтилена или полипропилена (для низких температур). Примеры выщелачиваемых элементов: B, Na, K и Al.

9.5.2.1 Аппаратура

9.5.2.1.1 Сосуд для минерализации, изготовленный из боросиликатного стекла, политетрафторэтилена или TPX, вместимостью, например, 50 мл.

9.5.2.1.2 Обратный холодильник, изготовленный из боросиликатного стекла.

9.5.2.1.3 Стеклянные шарики с шероховатой поверхностью диаметром от 2 до 3 мм (или гранулы для регулирования кипения), промытые кислотой.

9.5.2.1.4 Микроволновая печь, состоящая из блока управления и микроволнового блока, способного нагревать сосуд для минерализации до точки кипения. Вместо микроволновой печи может использоваться обычная нагревательная плитка.

9.5.2.2 Процедура

Мембранный фильтр, на котором содержатся нерастворимые частицы (9.3), помещают в сосуд для минерализации по 9.5.2.1.1 и добавляют 4 мл азотной кислоты (7.3) и 4 мл перекиси водорода (7.4). Присоединяют к сосуду минерализации обратный холодильник (9.5.2.1.2) и медленно нагревают.

Увеличивают температуру, используя функцию настройки температуры микроволновой печи, и проводят минерализацию материала. По мере необходимости добавляют еще 3 мл азотной кислоты (7.3) и 3 мл перекиси водорода (7.4). Продолжают нагревать до завершения минерализации. Как правило, индикатором является образование слабоокрашенного осадка.

Отсоединяют обратный холодильник и выпаривают раствор почти до сухого состояния (2 мл). Содержимое охлаждают, добавляют 10 мл соляной кислоты (7.6) и 15 мл воды (7.2) на 100 мл разбавления. Медленно нагревают сосуд в течение 15 мин для растворения осадка или остатка. Охлаждают сосуд, промывают стенки сосуда водой (7.2) и фильтруют пробу для удаления нерастворимого материала, который может засорить распылитель. Корректируют объем на основании ожидаемых концентраций элементов в пробе. Этот объем будет разным в зависимости от того, какие элементы должны быть определены. После этого проба готова к анализу. Концентрации, определенные таким образом, должны быть задокументированы в протоколе испытаний как концентрации «в твердых частицах».

a) Для удаления нерастворимого материала, вместо фильтрования пробу после разбавления и перемешивания можно центрифугировать или же оставить на ночь для самостоятельного осаждения.

b) Стандартные растворы для градуировки и растворы контроля качества должны быть приготовлены с использованием одинаковой концентрации и матрицы кислот.

c) Фильтр, содержащий холостую пробу, должен быть подвергнут той же процедуре, которая применяется для испытуемых проб, и полученные при этом значения должны вычитаться из результатов анализа пробы на стадии вычисления конечного результата.

Минерализация в открытых системах из боросиликатного стекла не является пригодной для определения Al, B и Si из-за фонового загрязнения. В этих случаях должны использоваться емкости из политетрафторэтилена или TPX.

9.5.3 Подготовка проб для определения общего содержания элементов

Массовая концентрация, определенная согласно настоящему пункту, не во всех случаях представляет собой общую массовую концентрацию. Анализироваться будет только та часть элементов, которая может быть выделена в результате конкретной процедуры минерализации для определенного состава элементов.

Рекомендуется использовать минерализацию азотной кислотой, которая должна проводиться в соответствии с ISO 15587-2. Если выбирают царскую водку, то процедура должна проводиться в соответствии с ISO 15587-1.

Некоторые элементы и их соответствующие соединения (например, силикаты и оксид алюминия) по описанной процедуре минерализации растворяются не полностью. В этом случае остаток может быть растворен во фтористоводородной кислоте для последующего определения элементов.

Минерализация для олова и для титана описана в приложениях A.1 и A.2.

Могут потребоваться специальные методы минерализации, если должны быть определены Sb или Zr.

Если практика показала, что элементы извлекаются количественно без разложения, минерализация может не проводиться.

10 Процедура

10.1 Общие положения

Выполняют инструкции изготовителя данного конкретного прибора.

Примечание – На данном конкретном приборе для каждой отдельной аналитической линии должны быть изучены и определены чувствительность, предел обнаружения прибора, точность, линейный динамический диапазон и эффекты интерференций.

Проводят настройку прибора, установив соответствующие рабочие параметры, указанные в инструкции по эксплуатации. Перед началом работы прибор должен выйти на стабильный термический режим.

Инициализируют соответствующую рабочую конфигурацию компьютера.

Проводят конфигурирование и градуировку прибора согласно процедурам, рекомендуемым изготовителем, используя промежуточные смешанные стандартные растворы (7.10). Зависимость между концентрацией и интенсивностью является линейной в диапазоне до шести порядков величины. Тем не менее некоторые элементы показывают линейность в небольшом диапазоне, охватывающем только один порядок величины, например щелочные металлы (Li, K, Na). Во многих случаях достаточно двух растворов для градуировки: раствор с наибольшей концентрацией и раствор с наименьшей концентрацией. При работе с двумя стандартными растворами для градуировки, градуировочную характеристику проверяют на пробах, приготовленных независимо.

Перед началом работы проводят анализ стандартного раствора для градуировки с наибольшей концентрацией так, как если бы это была проба. Контролируют, чтобы отклонение значений концентраций от действительных значений не превышало ±5 % или же установленных контрольных пределов, в зависимости от того, что меньше. Если имеет место недопустимое отклонение, используют рекомендации изготовителя прибора для корректировки этого несоответствия.

Систему промывают холостым раствором с реактивами (7.11) между каждым анализируемым стандартным раствором.

Приступают к анализу проб и промывают систему холостым раствором с реактивами (7.11) между каждой анализируемой пробой.

Анализируют раствор для проверки градуировки по 3.6 и холостой раствор для градуировки (3.4) через каждые 10 проб.

10.2 Проверка работы прибора

Анализ соответствующего раствора для проверки работы прибора, содержащего анализируемые элементы, проводят через подходящие интервалы времени. Данный проверочный раствор используют для определения дрейфа прибора. Если отклонение результатов не вписывается в установленный диапазон ожидаемых значений (например, в предел отклонения 10 %) или в установленные контрольные значения, в зависимости от того, что меньше, это значит, что анализ выходит из-под контроля. В этом случае анализ завершают, устраняют проблему и проводят повторную градуировку прибора.

Для проверки корректности поправочных коэффициентов на влияния элементов и фона анализируют интерференцию, проверяют пробу на начальном и конечном этапах анализа, а также периодически в процессе анализа. Результаты должны находиться в пределах установленных контрольных значений. В противном случае анализ завершают, устраняют проблему и проводят повторную градуировку прибора.

10.3 Оценка результатов

Массовые концентрации всех элементов определяются с помощью программного обеспечения прибора. Выполняют следующие действия по каждому элементу.

Устанавливают отношение сигналов эмиссии холостых растворов для градуировки и растворов для градуировки к сигналам элементов сравнения (внутренних стандартов) и строят градуировочный график.

Массовые концентрации элементов в пробе определяют по градуировочному графику на основании сигналов эмиссии элементов.

Результаты корректируют с учетом полученных значений массовой концентрации элементов в холостом растворе для градуировки с учетом коэффициентов разбавления на всех стадиях. Если проводилась минерализация пробы, то при необходимости делают поправку на результат, учитывая значение холостого раствора с реактивами (минерализация холостого раствора).

Согласно требованиям по аналитическому контролю качества расчет массовых концентраций с использованием программного обеспечения прибора должен проверяться и результаты этих проверок должны документироваться. Во всех случаях должно быть видно, какие корректировки были выполнены с помощью программного обеспечения.

10.4 Независимая проверка градуировки

10.4.1 Общее требование

Для первичной проверки стандартных растворов для градуировки используют отдельный стандартный раствор, полученный из независимого источника. Свежеразбавленный раствор данного стандартного раствора анализируют каждую неделю для наблюдения за стабильностью стандартных растворов для градуировки. Если отклонение результатов выходит за пределы ±10 % истинного значения, установленного для контрольного стандартного раствора, готовят новые стандартные растворы для градуировки и проводят повторную градуировку прибора. Если это не устраняет проблему, готовят новый базовый раствор, новый стандартный раствор для градуировки и проводят повторную градуировку.

Растворы для проверки градуировки, приготовленные для всех элементов из базовых растворов, должны содержать ту же матрицу, что и анализируемая проба, и должны проходить через всю процедуру анализа.

В каждой партии примерно из 25 проб проводят анализ одного стандартного раствора для градуировки и одного холостого раствора, после того как они прошли все этапы анализа (включая разбавление, фильтрование, минерализацию и т. д.).

10.4.2 Метод стандартной добавки

Примечание – Метод стандартной добавки включает приготовление новых стандартных растворов на основе матрицы пробы путем добавления известного количества стандартного раствора в одну или несколько аликвотных частей обрабатываемого раствора пробы. Этот метод компенсирует те составляющие пробы, которые увеличивают или уменьшают сигнал аналита, изменяя тангенс угла наклона градуировочного графика по сравнению со стандартными растворами. Данный метод не корректирует спектральные (аддитивные) интерференции. Самый простой вариант данного метода – метод одной добавки.

Берут две одинаковые аликвотные части (объемом V_X) раствора пробы. В первую (с обозначением А) добавляют небольшой объем (V_S) стандартного раствора аналита с концентрацией ρ_S. Измеряют сигналы аналита в А и В и вносят поправки на составляющие, не относящиеся к аналиту. Вычисляют неизвестную концентрацию аналита в пробе (ρ_X) по формуле

$$c_X = \frac{S_B \cdot V_S \cdot c_S}{(S_A - S_B) \cdot (V_X + V_S) + S_B \cdot V_S}, \quad (1)$$

где S_A, S_B – сигналы аналита (скорректированные с учетом холостой пробы) растворов А и В;

V_S – добавленный объем стандартного раствора аналита, мл;

V_X – объем одинаковых аликвотных частей раствора пробы, мл;

ρ_S – массовая концентрация аналита в стандартном растворе, мг/л.

V_S и ρ_S выбирают так, чтобы S_A был больше S_B примерно в два раза. Наилучший вариант, когда V_S будет намного меньше V_X и поэтому ρ_S намного больше ρ_X, что позволит избежать значительного разбавления матрицы пробы. Если стандартный раствор аналита был добавлен в большем объеме, что может внести погрешность разбавления, то для компенсации погрешности разбавления добавляют такое же количество воды или разбавленной кислоты.

В качестве альтернативы выполняют оценку автоматизированным методом линейной регрессии.

Если используют разделение или концентрирование, то выполняют полную процедуру пробоподготовки на данной пробе. Чтобы полученные при этом результаты были правильными, должны выполняться следующие требования:

– градуировочный график должен быть линейным;
– химический состав добавленного аналита должен быть тот же, что и аналита в пробе;
– эффект интерференции должен быть постоянным в рабочем диапазоне концентраций;
– сигнал должен быть скорректирован с учетом всех аддитивных помех.

11 Представление результатов

Количество значащих цифр в указываемых результатах зависит от прецизионности измеренных значений, но не должно быть больше трех.

Примеры
1 Медь (Cu) 0,142 мг/л
2 Кадмий (Cd) 0,5 мкг/л

12 Протокол испытаний

В настоящем разделе установлена информация, которая должна быть указана в протоколе испытаний. Согласно настоящему разделу должна быть представлена как минимум следующая информация:

a) ссылка на настоящий стандарт;
b) полная идентификация пробы;
c) результаты, выраженные согласно разделу 11;
d) указание метода пробоподготовки, если она проводилась;
e) все отклонения от данного метода и описание всех обстоятельств, которые могли оказать влияние на результат.

Приложение А
(справочное)

Специальные методы минерализации

А.1 Минерализация для определения олова

Добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты (7.5) и 1 мл перекиси водорода (7.4) к 100 мл гомогенизированной пробы.

Нагревают смесь до образования белых дымов. Процедура может выполняться в подходящей открытой микроволновой системе или в стакане на плите.

Если проба минерализована не полностью, после охлаждения добавляют небольшое количество воды (7.2) и примерно 1 мл перекиси водорода (7.4) и выполняют процедуру повторно.

Как правило, минерализация считается неполной, если раствор не является абсолютно прозрачным и все еще содержит частицы.

Растворяют остаток в соляной кислоте (7.7), добавляют воду (7.2) до 100 мл и переходят к процедуре согласно разделу 10.

А.2 Минерализация для определения титана

Добавляют 2 г сульфата аммония (7.8) и 3 мл серной кислоты (7.5) к 100 мл гомогенизированной пробы.

Нагревают и перемешивают раствор до образования белых дымов. Процедура может выполняться в подходящей открытой микроволновой системе или в стакане на плите.

Если проба минерализована не полностью, процедуру проводят повторно. Как правило, минерализация считается неполной, если раствор не является абсолютно прозрачным и все еще содержит частицы.

Растворяют остаток в воде (7.2), добавляют воду до 100 мл и переходят к процедуре согласно разделу 10.

Приложение В
(справочное)

Данные прецизионности

Международное межлабораторное исследование было проведено в феврале 2006 г. Центром по исследованию воды IWW (Мюльхайм, Германия). В данном исследовании приняли участие двадцать восемь лабораторий из шести стран (Финляндия – 4, Франция – 8, Германия – 8, Норвегия – 4, Швеция – 3, Великобритания – 1). Был проведен анализ 22 элементов в питьевой, поверхностной и сточной водах, которые были подвергнуты минерализации по ISO 15587-1 или ISO 15587-2. Данные о характеристиках метода приводятся в таблицах В.1 – В.3.

Таблица В.1 – Данные о характеристиках метода для матрицы питьевой воды

Элемент	l	n	o, %	$\bar{\bar{x}}$, мкг/л	x_{ass}, мкг/л	η, %	s_R, мкг/л	CV_R, %	s_r, мкг/л	CV_r, %
Al	24	71	4,1	120	125,3	95,7	11,8	9,8	3,4	2,9
As	18	54	0,0	63,3	62,5	101,2	5,41	8,6	3,68	5,8
B	20	60	9,1	64,1	63,6	100,9	5,21	8,1	2,23	3,5
Ba	23	68	4,2	330	–	–	12,7	3,9	7,1	2,1
Ca	26	76	0,0	66 900	66 310	100,9	3 806	5,7	1 476	2,2
Cd	23	69	4,2	13,5	14,0	96,3	0,75	5,5	0,24	1,8
Co	22	66	4,3	19,4	20,0	96,8	0,87	4,5	0,49	2,5
Cr	23	69	0,0	16,2	16,0	100,9	1,45	9,0	0,51	3,1
Cu	25	74	0,0	634	662,7	95,7	23,7	3,7	7,9	1,2
Fe	24	72	4,0	196	208,5	93,9	9,18	4,7	3,39	1,7
K	21	63	4,5	5 490	5 443	100,9	317,1	5,8	126,6	2,3
Li	16	48	5,9	131	134	97,8	14,3	10,9	3,3	2,5
Mg	26	77	3,8	10 160	10223	99,4	266,3	2,6	122,5	1,2
Mn	27	80	0,0	51,0	53,0	96,3	2,52	4,9	0,91	1,8
Na	24	71	0,0	49 500	47 720	103,8	2 374	4,8	777	1,6
Ni	23	69	0,0	25,9	26,9	96,4	1,91	7,4	0,99	3,8
P	21	63	4,5	884	901,6	98,0	60,4	6,8	11,5	1,3
Pb	20	60	0,0	18,4	20,0	92,1	2,91	15,8	1,50	8,2
S	16	47	11,3	19 180	–	–	895	4,7	398	2,1
Si	17	50	10,7	3 280	3 269	100,2	154	4,7	76,2	2,3
Sr	20	59	0,0	495	–	–	21,7	4,4	7,8	1,6
Zn	23	68	4,2	124	127,5	97,3	6,1	4,9	2,3	1,9

Обозначения:
l – количество лабораторий, скорректированное с учетом выбросов;
n – количество аналитических результатов, скорректированное с учетом выбросов;
o – количество выбросов, %;
$\bar{\bar{x}}$ – общее среднее значение результатов (без учета выбросов);
x_{ass} – приписанное значение;
η – степень извлечения;
s_R – стандартное отклонение воспроизводимости;
CV_R – коэффициент вариации в условиях воспроизводимости;
s_r – стандартное отклонение повторяемости;
CV_r – коэффициент вариации в условиях повторяемости.

Примечание:
η – минимальный результат – 92,1 %; максимальный результат – 103,8 %.
CV_R – минимальный результат – 2,6 %; максимальный результат – 15,8 %.
CV_r – минимальный результат – 1,2 %; максимальный результат – 8,2 %.

Таблица В.2 – Данные о характеристиках метода для матрицы поверхностной воды (отфильтрованной)

Элемент	l	n	o, %	$\bar{\bar{x}}$, мкг/л	x_{ass}, мкг/л	η, %	s_R, мкг/л	CV_R, %	s_r, мкг/л	CV_r, %
Al	24	72	4,0	242	248,8	97,2	15,0	6,2	4,35	1,8
As	18	54	0,0	143	144,2	99,2	9,25	6,5	4,83	3,4
B	20	60	9,1	51,0	50,5	101,0	4,54	8,9	1,63	3,2
Ba	23	67	4,3	431	–	–	17,8	4,1	6,88	1,6
Ca	26	76	0,0	37 340	37 150	100,5	1 960	5,3	412	1,1
Cd	23	69	4,2	15,5	16,0	97,1	1,18	7,6	0,37	2,4
Co	22	66	7,0	29,3	30,4	96,3	1,14	3,9	0,50	1,7
Cr	23	69	0,0	30,2	30,5	98,9	1,75	5,8	0,62	2,1
Cu	25	73	1,4	802	814,4	98,5	31,1	3,9	9,31	4,6
Fe	26	77	3,8	302	309,9	97,4	14,6	4,8	5,69	1,9
K	20	60	9,1	4 450	4 447	100,0	222	5,0	68,9	1,6
Li	16	48	5,9	169	174	96,8	13,3	7,9	4,41	2,6
Mg	27	80	0,0	6 540	6 600	99,1	292	4,5	89	1,4
Mn	27	80	0,0	129	135,1	95,3	5,96	4,6	2,18	1,7
Na	24	71	0,0	44 410	43 280	102,6	2 379	5,4	1 013	2,3
Ni	22	66	4,3	52,3	53,1	98,6	334	6,4	1,44	2,8
P	21	63	4,5	1 114	1 066	104,5	67,2	6,0	20,0	1,8
Pb	22	65	0,0	57,6	60,6	95,1	5,30	9,2	1,97	3,4
S	16	47	11,3	12 210	–	–	605	5,0	245	2,0
Si	17	50	10,7	2 896	2 803	103,3	145	5,0	66,6	2,3
Sr	20	59	0,0	453	–	–	16,8	3,7	8,23	1,8
Zn	24	71	4,1	187	197,1	94,6	9,15	4,9	2,76	1,5

Обозначения расшифрованы в таблице В.1.

Примечание:
η – минимальный результат – 94,6 %; максимальный результат – 104,5 %.
CV_R – минимальный результат – 3,7 %; максимальный результат – 9,2 %.
CV_r – минимальный результат – 1,1 %; максимальный результат – 4,6 %.

Таблица В.3 – Данные о характеристиках метода для матрицы сточной воды (подвергнутой минерализации согласно ISO 15587-1 либо ISO 15587-2)

Элемент	l	n	o, %	$\bar{\bar{x}}$, мкг/л	x_{ass}, мкг/л	η, %	s_R, мкг/л	CV_R, %	s_r, мкг/л	CV_r, %
Al	22	66	4,3	607	625,2	97,1	53,0	8,7	15,9	2,6
As	17	50	7,4	198	–	–	13,7	6,9	5,87	3,0
B	21	62	8,8	519	522,2	99,3	33,2	6,4	14,9	2,9
Ba	23	68	4,2	608	–	–	29,6	4,9	10,3	1,7
Ca	23	67	8,2	77 800	76 650	101,5	3 175	4,1	1056	1,4
Cd	25	74	0,0	56,3	60,0	93,8	3,82	6,8	1,64	2,9
Co	24	71	0,0	76,0	81,6	93,1	4,19	5,5	1,19	1,6
Cr	23	69	6,8	98,3	103,9	94,6	5,46	5,6	3,28	3,3
Cu	23	68	8,1	1 957	2012	97,3	86,4	4,4	27,7	1,4
Fe	25	74	3,9	817	878,2	93,0	47,9	5,9	14,8	1,8
K	19	56	9,7	21 760	20 870	104,3	1 474	6,8	331	1,5
Li	17	51	0,0	314	313,5	100,1	36,0	11,5	6,35	2,0
Mg	26	77	0,0	11 820	11 670	101,3	763	6,5	238	2,0

Окончание таблицы В.3

Элемент	*l*	*n*	*o*, %	$\bar{x}$, мкг/л	x_{ass}, мкг/л	η, %	s_R, мкг/л	CV_R, %	s_r, мкг/л	CV_r, %
Mn	26	77	0,0	483,3	502,8	96,1	29,21	6,0	6,21	1,3
Na	23	68	0,0	103 710	97 717	106,1	6 746	6,5	1 630	1,6
Ni	24	71	4,1	192	208,7	92,1	9,78	5,1	3,00	1,6
P	21	63	4,5	1 580	1 650	95,6	116	7,4	35,8	2,3
Pb	22	66	2,9	147	163,4	89,7	10,5	7,2	4,27	2,9
S	17	50	5,7	43 200	–	–	2 700	6,3	93	2,1
Si	17	50	5,7	5 197	5 123	101,4	502	9,7	135	2,6
Sr	21	62	0,0	642	–	–	34,4	5,4	9,61	1,5
Zn	25	74	0,0	1 210	1251	96,7	71,2	5,9	29,6	2,4

Обозначения расшифрованы в таблице В.1.

Примечание:
η – минимальный результат – 89,7 %; максимальный результат – 106,1 %.
CV_R – минимальный результат – 4,1 %; максимальный результат – 11,5 %.
CV_r – минимальный результат – 1,3 %; максимальный результат – 3,3 %.

Приложение С
(справочное)

Описание матриц проб, использованных для межлабораторного исследования

С.1 Питьевая вода

Проба питьевой воды для межлабораторного исследования (см. таблицу В.1) была взята из источника коммунального водоснабжения Мюльхайма (Рурский регион, Германия). Проба была подкислена ультрачистой азотной кислотой до pH < 2. Были количественно определены следующие элементы матрицы (см. таблицу С.1).

Таблица С.1 – Матрица питьевой воды, использованной для межлабораторного исследования

Параметр		Единица измерения	Результат
Значение pH			7,80
Электропроводность	(25 °C)	мкСм/см	670
Кальций	(Ca^{2+})	мг/л	66,9
Магний	(Mg^{2+})	мг/л	10,2
Натрий	(Na^{+})	мг/л	49,5
Калий	(K^{+})	мг/л	5,5
Железо	(Fe^{2+})	мг/л	0,20
Хлорид	(Cl^{-})	мг/л	71
Сульфат	(SO_4^{2-})	мг/л	57
Нитрат	(NO_3^{-})	мг/л	18,5
Гидрокарбонат	(HCO_3^{-})	ммоль/л	2,82

С.2 Поверхностная вода

Проба поверхностной воды для межлабораторного исследования (см. таблицу В.2) была взята из реки Рур возле Мюльхайма (Рурский регион, Германия). Проба была гомогенизирована и отфильтрована через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. После этого проба была подкислена ультрачистой азотной кислотой до pH < 2. Были количественно определены следующие элементы матрицы (см. таблицу С.2).

Таблица С.2 – Матрица поверхностной воды, использованной для межлабораторного исследования

Параметр		Единица измерения	Результат
Значение pH			7,95
Электропроводность	(25 °C)	мкСм/см	528
Кальций	(Ca^{2+})	мг/л	37,3
Магний	(Mg^{2+})	мг/л	6,5
Натрий	(Na^{+})	мг/л	44,4
Калий	(K^{+})	мг/л	4,5
Железо	(Fe^{2+})	мг/л	0,30
Хлорид	(Cl^{-})	мг/л	62
Сульфат	(SO_4^{2-})	мг/л	37
Нитрат	(NO_3^{-})	мг/л	16,8
Гидрокарбонат	(HCO_3^{-})	ммоль/л	1,99

С.3 Сточная вода

Проба сточной воды для межлабораторного исследования (см. таблицу В.3) была взята на выходе станции очистки промышленных сточных вод на реке Рейн возле Леверкузена (Германия). В пробе сточной воды было очень низкое содержание взвешенных твердых частиц (< 50 мг/л). Проба была гомогенизирована и затем подкислена ультрачистой азотной кислотой до pH < 2. Были количественно определены следующие элементы матрицы (см. таблицу С.3).

Таблица С.3 – Матрица сточной воды, использованной для межлабораторного исследования

Параметр		Единица измерения	Результат
Значение pH			8,95
Электропроводность	(25 °C)	мкСм/см	1 685
Кальций	(Ca^{2+})	мг/л	77,8
Магний	(Mg^{2+})	мг/л	11,8
Натрий	(Na^{+})	мг/л	104
Калий	(K^{+})	мг/л	21,8
Железо	(Fe^{2+})	мг/л	0,82
Хлорид	(Cl^{-})	мг/л	256
Сульфат	(SO_4^{2-})	мг/л	129
Нитрат	(NO_3^{-})	мг/л	25,3
Гидрокарбонат	(HCO_3^{-})	мг/л	4,62

Библиография

[1] ISO 3534-2:2006 Statistics – Vocabulary and symbols – Part 2: Applied statistics
(Статистика. Словарь и обозначения. Часть 2. Прикладная статистика)

[2] ISO 8466-1 Water quality – Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics – Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function
(Качество воды. Калибрование и оценка аналитических методов и определение эксплуатационных характеристик. Часть 1. Статистический метод оценки линейной калибровочной функции)

[3] ISO 5667-15 Water quality – Sampling – Part 15: Guidance on preservation and handling of sludge and sediment samples
(Качество воды. Отбор проб. Часть 15. Руководство по консервации и обращению с образцами шламов и отложений)

[4] ISO 13530 [1)] Water quality – Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis
(Качество воды. Руководство по аналитическому контролю качества в химическом и физико-химическом анализе воды)

[5] Noelte, J. ICP Emission Spectrometry – A Practical Guide. Wiley VCH, Federal Republic of Germany Weinheim, 2003, ISBN 3-3-527-30672-2
(Эмиссионная спектрометрия с ИСП. Практическое руководство)

[6] Wang, T. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. In: Ewing's Analytical Instrumentation Handbook, third edition, (ed. Cazes, J. and Dekker, M.), New York, 2005, ISBN 0-8247-5348-8
(Оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой)

[7] Hill, S.J. and Fisher, A. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. In: Atomic Spectroscopy in Elemental Analysis (ed. Cullen, M.), Sheffield Academic Press Ltd, Sheffield, 2004, ISBN 1-84127-333-3
(Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой)

[8] Thomas, P. Metal analysis. In: Chemical Analysis of Contaminated Land (ed. Thompson, K. C. and Nathanail, C. P.), Sheffield Academic Press Ltd., Sheffield, 2003, pp. 64-99, ISBN 1-84027-334-1
(Анализ металлов)

[9] Mermet, J.M. Fundamental principles of inductively coupled plasma. In: Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its applications (ed. Hill, S.J.), Sheffield Academic Press Ltd, Sheffield, 2003, ISBN 1-85075-936-7
(Фундаментальные принципы индуктивно связанной плазмы)

[10] Toldoli, J.L., Gras, P., Hermandis, V. and Mora, J. Elemental matrix effects in ICP-AES. J. Anal. At. Spectrom., 17, 2002, pp. 142 – 169
(Матричные эффекты в элементном анализе методом ИСП-АЭС)

[11] Welz, B. and Sperling, M. Atomic Absorption Spectroscopy, Wiley VCH, Federal Republic of Germany, 1999, ISBN 3-527-28571-7
(Атомно-абсорбционная спектроскопия)

[12] Boumans, P.W.J.M. Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry, Part 1: Methodology, Instrumentation, Performance, Wiley, New York, 1987
(Эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Часть 1. Методология, аппаратура, характеристики)

[1)] Действует ISO/TR 13530:2009.

Приложение Д.А
(справочное)

Сведения о соответствии государственных стандартов ссылочным международным стандартам

Таблица Д.А.1 – Сведения о соответствии государственных стандартов ссылочным международным стандартам

Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
ISO 15587-1:2002 Качество воды. Гидролитическое разложение для определения некоторых элементов в воде. Часть 1. Гидролитическое разложение в царской водке	IDT	СТБ ISO 15587-1-2010 Качество воды. Методы разложения для определения некоторых элементов в воде. Часть 1. Разложение царской водкой
ISO 15587-2:2002 Качество воды. Гидролитическое разложение для определения некоторых элементов в воде. Часть 2. Гидролитическое разложение в азотной кислоте	IDT	СТБ ISO 15587-2-2010 Качество воды. Методы разложения для определения некоторых элементов в воде. Часть 2. Разложение азотной кислотой

Таблица Д.А.2 – Сведения о соответствии государственных стандартов ссылочным международным стандартам другого года издания

Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта	Обозначение и наименование международного стандарта другого года издания	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
ISO 3534-2:2006 Статистика. Словарь и условные обозначения. Часть 2. Прикладная статистика	ISO 3534-2:1993 Статистика. Словарь и условные обозначения. Часть 2. Статистический контроль качества	MOD	СТБ ГОСТ Р 50779.11-2001 (ИСО 3534.2-93) Статистические методы. Статистическое управление качеством. Термины и определения (ISO 3534-2:1993, MOD)

Ответственный за выпуск *В. Л. Гуревич*

Сдано в набор 03.02.2011. Подписано в печать 18.03.2011. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 3,37 Уч.- изд. л. 1,65 Тираж 40 экз. Заказ 497

Издатель и полиграфическое исполнение:
Научно-производственное республиканское унитарное предприятие
«Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
ЛИ № 02330/0552843 от 08.04.2009.
ул. Мележа, 3, комн. 406, 220113, Минск.

gost.e-ecolog.ru