ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Качество воды

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ИСП-МС)

Часть 2:Определение 62 элементов

СТ РК ИСО 17294-2-2006
(ISO 17294-2:2003, IDT)

Издание официальное

Комитет по техническому регулированию и метрологии
Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

Астана

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН Республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт стандартизации и сертификации» Комитета по техническому регулированию и метрологии на основе идентичного перевода международного стандарта ИСО 17294-2:2003, осуществленного Институтом ядерной физики Национального ядерного центра

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан от 1 августа 2006 г. № 370

3 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2011 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 17294-2:2003 «Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Часть 2:Определение 62 элементов» (ISO 17294-2:2003 «Water quality Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 2: Determination of 62 elements, IDT)

5 В настоящем стандарте реализованы нормы:

Водного Кодекса Республики Казахстан от 9 июля 2003 года (статья 51).

Закона Республики Казахстан от 8 апреля 2004 года № 543-II «О качестве и безопасности пищевых продуктов»

Закона Республики Казахстан от 9 ноября 2004 года № 603-II «О техническом регулировании».

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

Содержание

1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	1
3	Термины и определения	2
4	Принцип	2
5	Помехи	5
6	Реагенты	9
7	Аппаратура	12
8	Отбор проб	14
9	Предварительная подготовка образца	14
10	Процедура	15
11	Расчет	16
12	Точность	17
13	Отчет об испытаниях	17
14	Требования безопасности	17
	Приложение А (справочное). Описание матриц образцов, используемых для межлабораторных испытаний	18
	Приложение Б (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов государственным и межгосударственным стандартам, использованным в настоящем стандарте в качестве нормативных ссылок	19
	Приложение (справочное) Библиография	20

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Качество воды

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ИСП-МС)

Часть 2:Определение 62 элементов

Дата введения 2007.07.01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на воды питьевые, природные, подземные, сточные, элюаты и устанавливает метод определения в них элементов алюминия, сурьмы, мышьяка, бария, бериллия, висмута, бора, кадмия, цезия, кальция, церия, хрома, кобальта, меди, диспрозия, эрбия, европия, гадолиния, галлия, германия, золота, гафния, гольмия, индия, иридия, лантана, свинца, лития, лютеция, магния, марганца, молибдена, неодима, никеля, палладия, фосфора, платины, калия, празеодима, рубидия, рения, родия, рутения, самария, скандия, селена, серебра, натрия, стронция, тербия, теллура, тория, таллия, тулия, олова, вольфрама, урана, ванадия, иттрия, иттербия, цинка и циркония.

С учетом специфики и дополнительных влияющих помех, указанные элементы также могут быть определены в особо приготовленных водных растворах, после разложения осадков и донных отложений (например, выпаривание воды как указано в ИСО 15587-1 или ИСО 15587-2).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте применяются ссылки на следующие стандарты:

ИСО 3696: 1987 Вода для аналитического лабораторного использования –описание и методы испытаний.

ИСО 5667-1 Качество воды – Отбор проб– Раздел 1. Руководство по разработке программ пробоотбора.

ИСО 5667-2 Качество воды – Отбор проб – Раздел 2. Руководство по методам пробоотбора.

ИСО 5667-3 Качество воды – Отбор проб – Раздел 3. Руководство по хранению и обработке проб воды.

ИСО 7027 Качество воды. Определение помутнения.

ИСО 8466-1 Качество воды – Калибровка и оценка аналитических методов и расчет характеристик определения– раздел 1. Статистическая оценка линейной функции калибровки.

ИСО 15587-1 Качество воды – Растворение для определения выбранных элементов в воде – Раздел 1.Разложение царской водкой.

ИСО 15587-2 Качество воды –Растворение для определения выбранных элементов в воде – Раздел 2. Разложение азотной кислотой.

ИСО 17294-1-2004 Качество воды – Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для определения элементов – Часть 1. Общие указания и основные принципы.

Издание официальное

Для датированных ссылок на стандарты применяется только упомянутое издание. Для недатированных ссылок применяется последнее издание стандарта, включая любые поправки и изменения.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяются термины в соответствии с ИСО 17294-1, а также следующий термин с соответствующим определением:

Предел обнаружения: Самая низкая концентрация анализируемого элемента, которая может быть установлена с определенным уровнем правильности и точности.

4 Принцип

4.1 Общие положения

Рабочий диапазон измерений зависит от матрицы и встречающихся помех. В питьевой воде и относительно незагрязненной воде для большинства элементов предел обнаружения находится между 0,1 мкг/л и 1,0 мкг/л (см. таблицу 1). В зависимости от применяемых приборов могут быть достигнуты значительно более низкие пределы.

Т а б л и ц а 1- **Пределы обнаружения для незагрязненной воды**

Элемент	Определяемый элемент	Предел обнаружения[a], мкг/л
Ag	^{107}Ag	1
	^{109}Ag	1
AI	^{27}AI	5
As	^{75}As	1
Au	^{197}Au	0,5
B	^{10}B	10
	^{11}B	10
Ba	^{137}Ba	3
	^{137}Ba	0,5
Be	^{9}Be	0,5
Bi	^{209}Bi	0,5
Ca	^{43}Ca	100
	^{44}Ca	50
	^{40}Ca	10
Cd	^{111}Cd	0,1
	^{114}Cd	0,5
Ce	^{140}Ce	0,1
Co	^{59}Co	0,2
Cr	^{52}Cr	1
	^{53}Cr	5
Cs	^{133}Cs	0,1
Cu	^{63}Cu	1
	^{65}Cu	2
Dy	^{163}Dy	0,1
Er	^{166} Er	0,1

Продолжение таблицы 1

Элемент	Определяемый элемент	Предел обнаружения[a], мкг/л
Eu	^{151}Eu	0,1
	^{153}Eu	0,1
Ga	^{69}Ga	0,3
	^{71}Ga	0,3
Gd	^{157}Gd	0,1
	^{158}Gd	0,1
Ge	^{74}Ge	0,3
Hf	^{178}Hf	0,1
Ho	^{165}Ho	0,1
In	^{115}In	0,1
Ir	^{193}Ir	0,1
K	^{39}K	50
La	^{139}La	0,1
Li	^{6}Li	10
	^{7}Li	1
Lu	^{175}Lu	0,1
Mg	^{24}Mg	1
	^{25}Mg	10
Mn	^{55}Mn	3
Mo	^{95}Mo	0,5
	^{98}Mo	0,3
Na	^{23}Na	10
Nd	^{146}Nd	0,1
Ni	^{58}Ni	1
	^{60}Ni	3
P	^{60}P	5,0
Pb	^{206}Pb[b]	0,2
	^{207}Pb[b]	0,2
	^{208}Pb[b]	0,1
Pd	^{108}Pd	0,5
Pr	^{141}Pr	0,1
Pt	^{195} Pt	0,5
Rb	^{85}Rb	0,1
Re	^{185}Re	0,1
	^{187}Re	0,1
Rh	^{103}Rh	0,1
Ru	^{101}Ru	0,2
	^{102}Ru	0,1
Sb	^{121}Sb	0,2
	^{123}Sb	0,2
Sc	^{45}Sc	5
Se	^{77}Se	10
	^{78}Se	10
	^{82}Se	10
Sm	^{147}Sm	0,1

Окончание таблицы 1

Элемент	Определяемый элемент	Предел обнаружения[a], мкг/л
Sn	^{118}Sn	1
	^{120}Sn	1
Sr	^{86}Sr	0,5
	^{88}Sr	0,3
Tb	^{159}Tb	0,1
Te	^{126}To	2
Th	^{232}Th	0,1
Tl	^{203}Tl	0,2
	^{205}Tl	0,1
Tm	^{169}Tm	0,1
U	^{238}U	0,1
V	^{51}V	1
W	^{182}W	0,3
	^{184}W	0,3
Y	^{89}Y	0,1
Yb	^{172}Yb	0,2
	^{174}Yb	0,2
Zn	^{64}Zn	1
	^{66}Zn	2
	^{68}Zn	3
Zr	^{90}Zr	0,2

[a] В зависимости от применяемых приборов могут быть достигнуты значительно более низкие пределы.
[b] Чтобы избежать ошибок из-за различных соотношений изотопов в окружающей среде, необходимо вводить поправку от интенсивности сигналов ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb

Загрязнение холостого калибровочного раствора (6.11) влияет на пределы обнаружения большинства элементов и зависит преимущественно от используемого лабораторного оборудования для очистки воздуха.

Нижний предел обнаружения выше в тех случаях, когда он будет зависеть от помех указанных в разделе 5 или в случае эффектов «памяти» (см. ИСО 17294-1 пункт 8.2).

4.2 Принцип определения 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) состоит из следующих этапов:

– введение измеряемого раствора в высокочастотную плазму (например, пневматическое распыление), где процессы передачи энергии от плазмы вызывают испарение, атомизацию и ионизацию элементов;

– выделение ионов из плазмы с помощью дифференциального вакуумного интерфейса-масс-спектрометра с интегральной ионной оптикой и разделение ионов по массам, основанное на отношении массы к их заряду (например, посредством квадрупольной системы МС);

– прохождение ионов через устройство разделения массы (например, квадрупольная система МС), регистрация посредством вторично-электронного диодного умножителя и информационная обработка результатов с помощью системы программного обеспечения;

– количественное определение после калибровки с соответствующими калибровочными растворами.

Соотношение между интенсивностью сигнала и массовой концентрацией обычно линейное, сохраняющееся по величине в интервале пяти порядков.

5 Помехи

5.1 Общие положения

При проведении испытаний могут возникать изобарные и неизобарные помехи. Наиболее важные помехи из них – это совпадение масс и физические помехи от матрицы образца (см. ИСО 17294-1.).

Основные изобарные помехи представлены в таблице 2 и ИСО 17294-1. Для того, чтобы обнаружить эти помехи, рекомендуется определить несколько различных изотопов одного элемента. Все результаты должны быть близкими по полученным значениям. Если для данного элемента нет изотопа, который может быть измерен без помех, тогда необходимо вводить математическую коррекцию.

Таблица 2 –**Основные изобарные помехи**

Элемент	Изотоп	Межэлементные помехи, вызванные изобарами и двухзарядными ионами	Помехи, вызванные полиатомными ионами
Ag	^{107}Ag ^{109}Ag	—	ZrO NbO, ZrOH
As	^{75}As	—	ArCI, CaCI
Au	^{197}Au	—	TaO
B	^{11}B	—	BH
Ba	$^{138}_{Ba}$	La^+, Ce^+	—
Ca	^{43}Ca	—	CNO
	^{44}Ca	—	COO
Cd	^{111}Cd	—	MoO, MoOH, ZrOH
	^{114}Cd	Sn^+	MoO, MoOH
Co	^{59}Co	—	CaO, CaOH, MgCI
Cr	^{52}Cr	—	ArO, ArC, CIOH
	^{53}Cr	Fe^+	CIO, ArOH,
Cu	^{63}Cu	—	ArNa, POO, MgCI
	^{65}Cu	—	SOOH
Eu	^{151}Eu	—	BaO
	^{153}Eu	—	BaO
Ga	^{69}Ga	Ba^{++}	CrO, ArP, CIOO
Ge	^{74}Ge	Se^+	ArS, CICI
In	^{115}In	Sn^+	—
Ir	^{193}Ir	—	HfO
Mg	^{24}Mg	—	CC
	^{25}Mg	—	CC

Окончание таблицы 2

Элемент	Изотоп	Межэлементные помехи, вызванные изобарами и двухзарядными ионами	Помехи, вызванные полиатомными ионами
Mn	^{55}Mn	—	NaS, ArOH, ArNH
Mo	^{98}Mo	Ru^{+}	—
Ni	^{58}Ni	Fe^{+}	CaO, CaN, NaCI, MgS
	^{60}Ni	—	CaO, CaOH, MgCI, NaCI
Pd	^{108}Pd	Cd^{+}	MoO, ZrO
Pt	^{195}Pt	—	HfO
Re	^{187}Re	Os^{+}	—
Ru	^{102}Ru	Pd^{+}	—
Sb	^{123}Sb	Te^{+}	—
Sc	^{45}Sc	—	COO, COOH
Se	^{77}Se	—	CaCI, ArCI, ArArH
	^{78}Se	Kr^{+}	ArAr, CaCI
	^{82}Se	Kr^{+}	—
Sn	^{120}Sn	Te^{+}	—
V	^{51}V	—	CIO, SOH, CIN, ArNH
W	^{184}W	Os^{+}	—
Zn	^{64}Zn	Ni^{+}	AICI, SS, SOO, CaO
	^{66}Zn	Ba^{++}	PCI, SS, FeC, SOO
	^{68}Zn	Ba^{++}, Ce^{++}	FeN, PCI, ArS, FeC, SS ArNN, SOO

Примечание - В присутствии элементов с высокими массовыми концентрациями, помехи могут быть вызваны образованием полиатомных или двухзарядных ионов, которые не указаны в настоящей таблице.

Небольшие различия в интенсивности помех могут быть скорректированы при помощи метода стандартных добавок. В основном для того, чтобы исключить физические и спектральные помехи, массовая концентрация растворенного вещества (содержание соли) не должна превышать 2 г/л.

Примечание - При условии использования охлажденной плазмы некоторых помех может не быть, но неизбежная при этом понижающаяся стабильность охлажденной плазмы должна приниматься во внимание. Кроме того, при использовании приборов с динамической реакционной ячейкой (например, DRC ICP-MS) некоторые помехи могут быть исключены.

5.2 Спектральные помехи

5.2.1 Общие положения

Подробная информация по спектральным помехам предусмотрена ИСО 17294-1 (см. 6.1).

5.2.2 Изобарные элементные и полиатомные помехи

Изобарные элементные помехи вызваны изотопами различных элементов с тем же отношением массы к заряду, и теми, которые не могут быть разделены из-за недостаточной разрешающей способности используемого масс-спектрометра (например, ^{114}Cd и ^{114}Sn).

Элементные помехи, вызванные изобарами, можно исправить, принимая в расчет влияние мешающего элемента (см. таблицу 3). В этом случае изотопы, используемые для корректировки, должны определяться без помех и с необходимой точностью. Возможные предложения для корректировки часто бывают включены в программное обеспечение прибора.

Таблица 3 – **Примеры для соответствующих изотопов с их относительными атомными массами и уравнениями для корректировки**

Элемент	Рекомендованный изотоп и межэлементная корректировка	
As	^{75}As	-3,127(^{77}Se – 0,815 ^{82}Se) или
	^{75}As	-3,127(^{77}Se + 0,322 ^{78}Se)
Ba	^{138}Ba	-0,0009008 ^{139}La – 0,002825 ^{140}Ce
Cd	^{114}Cd	- 0,02684 ^{118}Sn
Ge	^{74}Ge	- 0,138 ^{82}Se
In	^{115}In	- 0,01486 ^{118}Sn
Mo	^{98}Mo	- 0,1106 ^{101}Ru
Ni	^{58}Ni	- 0,04825 ^{54}Fe
Pb	^{208}Pb	+ ^{207}Pb + ^{206}Pb
Se	^{82}Se	- 1,009 ^{83}Kr
Sn	^{120}Sn	- 0,01344 ^{125}Te
V	^{51}V	- 3,127 (^{53}Cr – 0,1134 ^{52}Cr)
W	^{184}W	- 0,001242 ^{189}Os

5.2.3 Изобарные помехи от полиатомных ионов

Полиатомные ионы образуются при совпадении газовых компонентов плазмы, реагентов и матрицы образца (например, помехи от $^{40}Ar^{35}Cl$ и $^{40}Ca^{35}Cl$ на относительную массу ^{75}As). Примеры для поправок по корректировке приведены в таблице 3, а информация о величине помех приведена в таблице 4. Данная помеха является особо важной для некоторых элементов (например, As, Cr, Se, V).

Таблица 4 – **Основные помехи в растворах с Na, K, Ca, Mg, Cl, S, P (p = 100 мг/л) и Ba (p = 1000 мкг/л)**

Элемент	Изотоп	Определяемая массовая концентрация [a], мкг/л	Вид помехи
As	^{75}As	1,0	ArCI
Co	^{59}Co	от 0,2 до 0,8	CaO, CaOH
Cr	^{52}Cr	1,0	ClOH
		1,0	ArC
	^{53}Cr	5,0	ClO

Окончание таблицы 4

Элемент	Изотоп	Определяемая массовая концентрация [a], мкг/л	Вид помехи
Cu	^{53}Cu	от 1,0 до 0 от 1,0 до 1,6	ArNa POO
	^{65}Cu	2,0 2,0 2,0	ArMg POO SOOH
Ga	^{69}Ga	от 1,0 до 25 0,3 1,0	Ba^{++} ArP ClOO
	^{71}Ga	от 0,2 до 0,6	ArP
Ge	^{74}Ge	0,3 0,3	ClCl ArS
Mn	^{55}Mn	3,0 3,0 3,0	KO NaS NaS
Ni	^{58}Ni	2,5	CaO, CaN
	^{60}Ni	от 3 до 12	CaO, CaOH
Se	^{77}Se	10	ArCl
V	^{51}V	от 1до 5 1,0	ClO, ClN SOH
Zn	^{64}Zn	7 3 8 1	ArMg CaO SS, SOO POOH
	^{66}Zn	2,0 5 4 2	$ArMgBa^{++}$ SS, SOO PCl Ba^{++}
	^{68}Zn	50 4	ArS, SS, SOO Ba^{++}

[a] До указанных концентраций помехи не должны возникать, но при испытании это необходимо проверять.

Рекомендуется, чтобы испытатель регулярно проверял величину данной помехи для каждого прибора.

В случае математических корректировок, нужно учитывать, что величина помехи зависит как от настройки плазмы (например, процент образования оксида), так и от массовой концентрации мешающего элемента, который будет являться переменным компонентом в растворе образца.

5.3 Информация по неспектральным помехам приведена в ИСО 17294-1.

6 Реагенты

Для определения элементов на следовом и ультранизком уровнях применяемые реагенты должны быть соответствующей чистоты. Концентрация определяемого элемента или взаимовлияющих веществ в реагентах и воде должна быть предельно мала относительно самой низкой определяемой концентрации.

Для уменьшения влияния полиатомных помех при консервации и разложении должна использоваться азотная кислота.

6.1 Вода, класса 1 по ИСО 3696:1987 для приготовления всех образцов и растворения.

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

Примечание - Азотная кислота с $\rho(HNO_3)$ = 1,40 г/мл [$w(HNO_3)$ = 650 г/кг] или с $\rho(HNO_3)$ = 1,42 г/мл [$w(HNO_3)$ = 690 г/кг]. Оба варианта подходят для использования в данном методе, где важно, чтобы в них было минимальное содержание определяемого элемента.

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

6.4. Соляная кислота, ρ (HCl) =0,2 моль/л.

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

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

Примечание - Обратить внимание на то, что для получения перекиси водорода заданной концентрации, как правило, используется фосфорная кислота.

6.7 Основные растворы элементов, ρ = 1000 мг/л каждый из Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd,Ge, Hf, Ho, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Sn, Sm, Sr, Tb, Te, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr.

Как растворы с одним элементом, так и основные многоэлементные растворы с аналогичными характеристиками, содержащие необходимую кислоту и методы приготовления, имеются в продаже. Допускается также использование основных элементных растворов с различными концентрациями определяемых элементов (например, 1000 мг/л).

Считается, что эти растворы будут стабильными более одного года, но что касается гарантий по стабильности, необходимо учитывать рекомендации производителя.

6.8 Основные анионные растворы, ρ = 1000 мг/л каждый из Cl^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}.

Растворы готовят из соответствующих кислот. Допускается также применение основных анионных растворов с различными концентрациями определяемых анионов (например, 100 мг/л).

Указанные растворы должны быть стабильными более одного года, но для обеспечения гарантий стабильности, должны учитываться рекомендации производителя.

6.9 Многоэлементные стандартные растворы

В зависимости от области применения, необходимо иметь различные многоэлементные стандартные растворы. При смешивании многоэлементных стандартных растворов, во внимание должна приниматься их химическая совместимость и возможное проявление гидролиза компонентов. Необходимо быть внимательными, чтобы предотвратить возможные химические реакции (например, осаждение).

Примеры, приведенные ниже, также рассматривают различную чувствительность разных масс-спектрометров.

Многоэлементные стандартные растворы остаются стабильными в течение нескольких месяцев, если хранятся в темноте.

Это не относится к многоэлементным стандартным растворам, которые подвержены гидролизу, в особенности, растворы Bi, Mo, Sn, Sb, Te, W, Hf и Zr.

Что касается гарантий по стабильности стандартных растворов необходимо пользоваться рекомендациями производителя.

6.9.1 Многоэлементный стандартный раствор А состоит из:

– p(As, Se) = 20 мг/л;

– p(Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, La, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, Tl, U, V, Zn) = 10 мг/л.

Отмерить пипеткой 20 мл основного раствора каждого элемента (As, Se) и (6.7) и 10 мл основного раствора каждого элемента: Ag, Al, B, Ba, Be Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, La, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, Tl, U, V, Zn по 6.7 в мерную колбу вместимостью 1000 мл.

Добавить 10 мл азотной кислоты (6.2).

Довести объем водой (см. 6.1) и перелить в подходящую колбу для хранения.

Многоэлементные стандартные растворы с расширенным набором элементов можно использовать, убедившись, что эти растворы являются стабильными и в них не происходит никаких химических реакций. То же самое необходимо сделать снова через несколько дней после первого использования (иногда осаждение может произойти после подготовки).

6.9.2 Многоэлементный стандартный раствор В состоит из - p (Au, Mo, Sb, Sn, W, Zr) = 5мг/л

Отмерить пипеткой 2,5 мл основного раствора каждого элемента:Au, Mo, Sb, Sn, W, Zr по 6.7 в мерную колбу, вместимостью 500 мл.

Добавить 40 мл соляной кислоты (6.3).

Довести до нужного объема водой (6.1) и перелить в подходящую колбу для хранения.

6.9.3 Эталонный раствор (внутренний стандартный раствор)

Выбор элементов для эталонного раствора зависит от аналитических целей. Растворы этих элементов должны покрывать интересующий диапазон масс. Концентрации этих элементов в образце должны быть предельно низкими. Такие элементы как In, Lu, Re, Rh и Y являются подходящими для этой цели.

Например, можно использовать следующий раствор эталонных элементов:

– p(Y, Re) = 5 мг/л.

Отмерить пипеткой 5 мл основного раствора каждого элемента:Y, Re по 6.7 в мерную колбу, вместимостью 1000 мл.

Добавить 10 мл азотной кислоты (6.2).

Довести до нужного объема водой и перелить в подходящую колбу для хранения.

6.10 Многоэлементные калибровочные растворы

Выберите массовую концентрацию калибровочных растворов для достижения требуемых точности и воспроизводимости и убедитесь, что рабочий диапазон перекрывается.

Стабильность калибровочных растворов должна регулярно проверяться. Из-за достаточно низких относительных массовых концентраций, их следует заменять свежеприготовленными растворами хотя бы раз в месяц или чаще для элементов, которые подвержены гидролизу. В особых случаях необходима ежедневная подготовка. Пользователю следует определить период максимальной стабильности калибровочных растворов.

Перелить калибровочные растворы А (6.9.1) и В (6.9.2) в подходящие колбы для хранения.

Если определение выполнено после предварительного разложения (9.2), матрица многоэлементных калибровочных растворов А (6.9.1) и В (6.9.2) должна быть приведена к матрице подготовленной пробы.

Рабочий интервал может быть в диапазоне от 0,1 мкг/л до 50 мкг/л.

6.10.1 Многоэлементные калибровочные растворы А

Подготовить калибровочные растворы А, которые соответствуют требуемому рабочему диапазону, разбавлением многоэлементного стандартного раствора А (см. 6.9.1). Добавить 10 мл азотной кислоты (6.2) на литр и довести до нужного объема водой (6.1). Если необходимо, добавить эталонный элементный раствор (6.9.3) до концентрации, например, 50 мкг/л эталонных элементов, перед тем как довести до нужного объема.

6.10.2 Многоэлементные калибровочные растворы В

Подготовить калибровочные растворы В, которые соответствуют требуемому рабочему диапазону, разбавлением многоэлементного стандартного раствора В (см. 6.9.2). Добавить 5 мл соляной кислоты (6.3) на литр и довести до нужного объема водой (6.1). При необходимости добавить эталонный элементный раствор (6.9.3) до концентрации, например, 50 мкг/л эталонных элементов, перед тем как довести до нужного объема.

6.11 Холостые калибровочные растворы

Необходимо установить высокие требования по чистоте. Пользователь должен убедиться, что фоновые уровни определяемых элементов являются незначительными относительно результатов анализа.

6.11.1 Холостой калибровочный раствор А

Отмерить пипеткой 0,5 мл азотной кислоты (6.2) в мерную колбу вместимостью 100 мл, сделанную, например, из фторопласта (PFA) или гексафторэтиленпропелена (FEP) и довести до нужного объема водой (6.1). При необходимости добавить эталонный элементный раствор (6.9.3) до концентрации, например, 50 мкг/л эталонных элементов, перед тем как довести до нужного объема.

Если определение выполнено после предварительного разложения (9.2), матрица холостого калибровочного раствора А должна быть приведена к матрице раствора разложенной пробы.

6.11.2 Холостой калибровочный раствор В

Отмерить пипеткой 1,0 мл соляной кислоты (6.3) в 100-мл мерную колбу, сделанную, например, из фторопласта (PFA) или гексафторэтиленпропелена (FEP) и довести до нужного объема водой (6.1). При необходимости добавить эталонный элементный раствор (6.9.3) до концентрации, например, 50 мкг/л эталонных элементов, перед тем как довести до нужного объема.

Если определение выполнено после предварительного разложения (9.2), матрица холостого калибровочного раствора В должна быть приведена к матрице раствора разложенной пробы.

6.12 Оптимальный раствор

Оптимальный раствор служит для калибровки шкалы масс и оптимизации параметров прибора, например, для регулирования максимальной чувствительности в отношении минимального образования оксида и минимального образования двухзарядных ионов.

Данный раствор должен содержать элементы, соответствующие полному диапазону массовых чисел, а также элементы, наиболее подверженные образованию оксида или двухзарядных ионов. Например, раствор оптимизации, содержащий Mg, Cu, Rh, In, Ba, La,Ce, U и Pb, соответствует этим целям. Li, Be и Bi менее подходят, так как они стремятся вызвать эффект «запоминания».

Массовые концентрации элементов, используемые для оптимизации, должны быть выбраны так, чтобы скорость счета была больше 10000 ед.счета/с.

При недостаточности данной информации должны использоваться положения ИСО 17294-1.

6.13 Раствор матрицы

Растворы матрицы служат для введения поправочного коэффициента для соответствующих уравнений. Высокие требования предъявляются к чистоте основных реагентов, из-за высоких массовых концентраций испытатель должен убедиться, что фоновые уровни элементов в растворе матрицы не должны быть значительнее, чем концентрация анализируемых элементов. Состав может быть следующим:

– $p(Ca) = 200$ мг/л;
– $p(Cl^-) = 300$ мг/л;
– $p(PO_4^{3-}) = 25$ мг/л;
– $p(SO_4^{2-}) = 100$ мг/л.

Отмерить пипеткой 200 мл основного элементного раствора (Ca) по (6.7), 300 мл основного анионного раствора (Cl^-) по (6.8), 25 мл основного анионного раствора (PO_4^{3-}) по (6.8) и 100 мл основного анионного раствора (SO_4^{2-}) по (6.8) в мерную колбу, вместимостью 1000 мл.

Добавить 10 мл азотной кислоты (6.2).

Довести до нужного объема водой (6.1) и перелить в подходящую посуду для хранения.

7 Аппаратура

Стабильность образцов, измеряемые и калибровочные растворы в большой степени зависят от материала посуды для хранения растворов. Материал должен использоваться с определенными свойствами. При определении элементов низких концентраций стекло или поливинилхлорид (PVC) не должны использоваться. Вместо этого рекомендуется использовать фторопласт (PFA), гексафторэтиленпропелен (FEP) или кварцевую посуду, очищенные горячей азотной кислотой в закрытой системе. Для определения элементов в области более высокой концентрации, посуда из полиэтилена с высокой плотностью (HDPE) или из политетрафторэтилена (PTFE) также допустима для хранения образцов.

Непосредственно перед использованием вся стеклянная посуда должна быть тщательно промыта теплой разбавленной азотной кислотой [например, $w(HNO_3) =$ =10 %], а затем промыта несколько раз водой (6.1).

Допускается использование поршневых пипеток (дозаторы), и также возможна подготовка калибровочных растворов малых объемов. Также допускается использование разбавления.

Каждая партия наконечников пипеток и используемые пластиковые сосуды должны быть протестированы на загрязнение.

За более подробной информацией по инструментарию обращайтесь к ИСО 17294-1 (см пункт 5).

7.1 Масс-спектрометр

Для многоэлементного и изотопного анализа требуется масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (ICP). Спектрометр должен быть способен сканировать диапазон массовых чисел от 5 m/z (AMU) до 240 m/z (AMU) с разрешением не менее 1 m_r/z ширины пика при 5 % высоте пика (m_r - относительная масса атомных единиц; z - номер заряда). Прибор может быть оснащен стандартной системой измерения или расширенной динамической системой измерения.

7.2 Масс- расходоконтроллер

Для подачи газа в распылитель требуется масс- расходоконтроллер. Также необходимы масс- расходоконтроллеры для газа плазмы и вспомогательного газа. Охлаждаемая водой распылительная камера также применяется для уменьшения некоторых видов помех (например, от полиатомных частиц оксида).

Примечание - Плазма очень чувствительна к изменениям расхода газового потока.

7.3 Распылитель с перистальтическим насосом с переменной скоростью (информация по различным видам распылителей представлена в ИСО 17294-1 (пункт 5.1.2).

7.4 Аппаратура для снабжения газом -аргоном с высокой степенью чистоты, например, более 99,99 %.

7.5 Стеклянная посуда:

– мерные колбы, вместимостью 50 мл, 100 мл, 500 мл и 1000 мл;
– конические колбы (Эрленмейер) вместимостью, например, 100 мл;
– пипетки вместимостью, например: 1 мл, 2,5 мл, 10 мл, 20 мл и 25 мл.

7.6 Колбы для хранения основных, стандартных, калибровочных и образцовых растворов

При определении элементов нормальной концентрации, для хранения образцов используются колбы из полиэтилена с высокой плотностью (HDPE) или политетрафторэтилена (PTFE). При определении элементов на уровне ультранизких концентраций предпочтительны колбы из фторопласта (PFA) или гексафторэтиленпропелена (FEP). В любом случае, испытатель должен проверять - подходит ли выбранная посуда.

8 Отбор проб

Отбор проб выполняют в соответствии с ИСО 5667-1, ИСО 5667-2 и ИСО 5667-3. Из-за чрезвычайно высоких требований относительно чистоты анализа на следовые и на ультранизкие концентрации, необходимо избегать любого загрязнения.

Массовые концентрации элементов могут меняться довольно быстро после отбора проб из-за эффектов адсорбции или десорбции. Это является особо важным, например, для Ag, As, B, Se и Sn. Выбор материала посуды зависит от определяемой массовой концентрации элементов.

Для определения растворенной фракции элементов, образец фильтруют через мембранный фильтр, номинальный размер пор 0,45 мкм. Каждая партия мембранных фильтров должна контролироваться на загрязнение. Используют несколько порций образца для промывки фильтровальной установки, их сбрасывают, а затем собирают требуемый объем фильтрата.

Добавляют 0,5 мл азотной кислоты (6.2) на 100 мл образца. Убеждаются, что pH < 2; в противном случае, добавляют азотную кислоту.

В случае определения элементов, соединения которых могут подвергаться гидролизу, например, Sb, Sn, W или Zr, добавляют дополнительно к образцу 1,0 мл соляной кислоты (6.3) на 100 мл объема. Убеждаются, что pH < 1; или же добавляют больше соляной кислоты.

9 Предварительная подготовка образца

9.1 Определение массовой концентрации растворенных элементов без разложения

Продолжают выполнять действия согласно разделу 10, используя подкисленный фильтрат, указанный в разделе 8. Если наблюдение показывает на отсутствие частиц, фильтрацией можно пренебречь. Эти образцы должны быть бесцветными и иметь мутность<1,5 FNU (использовать формазиновый нефелометр, см. ИСО 7027).

9.2 Определение общей массовой концентрации после разложения

Массовая концентрация, определяемая согласно данному разделу, не во всех случаях представляет валовую концентрацию. Вместо этого будет анализироваться только часть данного элементного состава по отдельному разложению.

Рекомендуется азотная кислота для разложения, которое должно выполняться в соответствии с ИСО 15587-2. Если выбрана царская водка, необходимо выполнять процедуру в соответствии с ИСО 15587-1, в этом случае, возможны помехи, вызванные высоким содержанием хлора, что должно быть, соответственно, учтено.

При этой процедуре некоторые элементы и соответствующие им соединения (например, силикаты или оксид алюминия) будут растворяться не полностью.

Для определения олова может быть использовано следующее разложение:

a) Добавить 0,5 мл серной кислоты (6.5) и 0,5 мл перекиси водорода (6.6) в 50 мл водного раствора образца;

в) Выпарить смесь до появления SO_3;

c) В случае неполного разложения, после охлаждения, добавить небольшую порцию воды (6.1), опять добавить перекись водорода (6.6) и повторить обработку;

d) Растворить осадок в разведенной соляной кислоте (6.4) и довести объем до 50 мл водой;

e) Обработать холостую пробу таким же способом.

Могут понадобиться особые методы разложения, если нужно определить Sb, W или Zr.

Если опыт показал, что элементы можно количественно выделить без разложения, этой процедуры можно избежать.

10 Процедура

10.1 Общие положения

В методах масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, соотношение между измеряемыми скоростями счета и массовыми концентрациями элемента, как известно, должно быть линейным в диапазоне несколько порядков. Поэтому линейные кривые калибровки могут быть использованы для количественного определения. Во время процедуры измерения необходимо проверять линейность кривых калибровки в диапазоне измеряемых концентраций.

Эта проверка может быть выполнена в соответствии с ИСО 8466-1.

Настроить приборные характеристики системы ИСП-МС согласно руководству изготовителя.

За 30 мин до измерения настроить прибор в соответствии с рабочими условиями.

Перед каждой серией измерений должна быть проверена чувствительность и стабильность системы при помощи раствора оптимизации (6.12). Проверять разрешение и калибровку массы настолько часто, насколько требует инструкция изготовителя.

Настроить прибор с помощью раствора оптимизации (6.12) для уменьшения мешающих эффектов (например, образование оксида, образование двухзарядных ионов), оказывающих влияние на чувствительность.

Согласно таблице 3 определить относительные атомные массы и соответствующие им поправки.

Определить время промывания системы ввода образца в зависимости от длины потока; в случае большой разницы между массовыми концентрациями в измеряемых растворах, увеличить время промывки.

Рекомендуется использование раствора эталонного элемента. Добавить раствор эталонного элемента (6.9.3) в матричный раствор (6.13), во все многоэлементные калибровочные растворы (6.10), в холостой калибровочный раствор (6.11) и во все измеряемые растворы. Массовая концентрация эталонных элементов должна быть одинаковой во всех растворах. Часто используют следующую массовую концентрацию:

ρ (Y, Re) = 50 мкг/л

Примечание - ИСП-МС обладает отличной возможностью многоэлементного анализа. Чувствительность определения зависит от многих параметров (поток распылителя, высокочастотная мощность, напряжение в линзах, режим напряжения в линзах и т.д.). Оптимальные настройки прибора не могут быть достигнуты для всех элементов одновременно.

10.2 Калибровка системы ИСП-МС

Когда аналитическая система прибора оценивается впервые, а также оцениваются интервалы измеряемых концентраций, строят калибровочную кривую для каждого определяемого элемента, используя минимум 5 измеряемых точек (например, холостой калибровочный раствор и 4 калибровочных раствора).

Для ежедневной работы, достаточно одного холостого раствора и один или два калибровочных раствора, при этом необходимо проверить правильность калибровочной кривой с сертифицированным элементным образцом, стандартным образцом или соответствующим внутренним контрольным образцом (см. ИСО 17294-1, пункт 9.1).

Обычная процедура состоит в следующем:

Подготовить и измерить холостые калибровочные растворы (6.11) и многоэлементные калибровочные растворы (6.10). Согласно инструкции изготовителя построить калибровочный график. Каждой точке графика должно соответствовать не менее двух измерений.

Учесть возможные различия в изотопном составе между калибровочными растворами и измеряемыми растворами (например, релевантные для Li, Pb, U).

10.3 Измерение матричного раствора для оценки поправочных коэффициентов

Для проведения измерения матричного раствора для оценки поправочных коэффициентов следует предварительно оценить и откорректировать поправочные коэффициенты, затем измерить матричные растворы (6.13) в пределах заданных интервалов.

10.4 Измерение образцов

После установки калибровочных кривых, измерить холостые растворы и образцы.

В промежутках между измерениями (например, через каждые 10 образцов) проверять точность определения одного сертифицированного или эталонного образца или одного внутреннего контрольного образца. Если это необходимо, снова перепроверить.

Некоторые элементы (например, такие как Ag, B, Be, Li, Th) вымываются очень медленно из системы ввода образца. При высокой скорости счета, эффекты «запоминания» должны быть проверены измерением холостого калибровочного раствора (6.11).

11 Расчет

Массовые концентрации для каждого элемента определяют с помощью программного обеспечения прибора. Выполнить следующие действия для каждого элемента:

а) Откорректировать скорость счета согласно соответствующим уравнениям (см. таблицу 3);

в) Ввести поправку для скорости счета из растворов с холостой калибровкой, калибровочных и измеряемых растворов, и соотнести со скоростями счета эталонных элементов. Определить наклон и отрезок на ординате;

с) Определить массовые концентрации образцов с помощью скоростей счета и графиками калибровки;

d) Уточнить результаты, принимая во внимание массовые концентрации холостых калибровочных растворов, и включить все этапы по разбавлению в расчет. Если образец разлагался (см. 9.2), соответственно, должны быть внесены поправки с учетом процедурной подготовки холостого раствора (разложение холостого раствора).

Согласно требованиям, установленным аналитическим контролем качества, определение массовых концентраций с использованием программного обеспечения прибора должно быть проверено и заверено документально. Во всех случаях, должно быть ясно, какие выполняются поправки при помощи программного обеспечения.

Оформление результатов представляют в стольких значащих цифрах, насколько допускается точностью измеряемых значений.

Примеры: *Медь (Cu) 0,142 мг/л*

Кадмий (Cd) 0,50 мкг/л

12 Точность

При межлабораторных испытаниях, выполненных в Германии в 1997 г., получены результаты, представленные в таблицах 5-7. Описание матриц образца приведено в Приложении А.

13 Отчет об испытаниях

Отчет об испытаниях должен содержать следующую информацию:

а) ссылка на данный стандарт;

б) полная идентификация образца;

с) оформление результатов, как указано в разделе 11;

d) предварительная обработка образца, если проводилась;

е) любые отклонения от этого метода и детали всех обстоятельств, которые могли повлиять на результат.

14 Требования безопасности

14.1 Персонал, использующий данный стандарт должен иметь соответствующую квалификацию и быть хорошо знаком с лабораторной практикой.

14.2 При работе с химическими веществами должны соблюдаться требования [1]

Приложение А
(справочное)

Описание матриц образцов, используемых для межлабораторных испытаний

А.1 Поверхностные воды

Образец поверхностных вод для межлабораторных испытаний (см. таблицу 5) был взят из реки «Мейц», которая расположена в низине немецкого горного хребта Харц («Нижняя Саксония»). Образец был гомогенизирован и профильтрован через мембранный фильтр с диаметром отверстий 0,45 мкм. Затем он был окислен 1 % (объемный) концентрированной азотной кислотой. Следующие матричные элементы были количественно определены (см. таблицу А.1):

Т а б л и ц а А.1 – **Матрица поверхностной воды, используемой для внутрилабораторных испытаний**

Значения иона		Единица измерения	Результат
Значение pH			6,2
Электрическая проводимость	(25 °C)	мкСм/см	310
Кальций	(Ca^{2+})	мг/л	30,0
Магнезий	(Mg^{2+})	мг/л	4,6
Натрий	(Na^{2+})	мг/л	41,0
Калий	(K^{2+})	мг/л	5,6
Железо	(Fe^{2+})	мг/л	1,7
Хлор	(Cl^{-})	мг/л	25,0
Сульфат	(SO_4^{2+})	мг/л	28,0
Нитрат	(NO_3^{2+})	мг/л	10,5
Гидрокарбонат	(HCO_3^{-})	мг/л	141

Были внесены следующие элементы, используя соответствующие основные одноэлементные растворы (6.7):

- мышьяк;
- бериллий;
- висмут;
- кадмий;
- цезий;
- хром;
- галлий;
- селен;
- таллий;
- уран.

А.2 Синтетический образец

Синтетический образец для межлабораторных сравнений (см. таблицу 7) был подготовлен разбавлением соответствующих основных одноэлементных растворов (6.7). В него был добавлено 10 мл соляной кислоты (6.3) на литр, а раствор доведен водой до нужного объема (6.1).

Приложение Б
(справочное)

Сведения о соответствии международных стандартов, на которые даны ссылки, стандартам, применяемым в Республике Казахстан в качестве идентичных или неэквивалентных

Обозначение и наименование международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
ИСО 3696: 1987 Вода для аналитического лабораторного использования –описание и методы испытаний	NEQ	ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия
ИСО 5667-1 Качество воды – Отбор проб– Раздел 1: руководство по разработке программ пробоотбора	-	*
ИСО 5667-2 Качество воды – Отбор проб – Раздел 2: руководство по методам пробоотбора	IDT	СТ РК ГОСТ Р 51592-2003 Вода. Общие требования к отбору проб
ИСО 5667-3 Качество воды – Отбор проб – Раздел 3: руководство по хранению и обработке проб воды	IDT	СТ РК ГОСТ Р 51592-2003 Вода. Общие требования к отбору проб
ИСО 7027:1999 Качество воды. Определение помутнения	NEQ	ГОСТ 3351-74 Вода питьевая. Метод определения вкуса, запаха, цветности и мутности
ИСО 8466-1 Качество воды – Калибровка и оценка аналитических методов и расчет характеристик определения– раздел 1: статистическая оценка линейной функции кали-бровки	-	**
ИСО 15587-1 Качество воды – Растворение для определения выбранных элементов в воде – Раздел 1:Разложение царской водкой	-	**
ИСО 15587-2 Качество воды –Растворение для определения выбранных элементов в воде – Раздел 2: Разложение азотной кислотой	-	**
ИСО 17294-1 Качество воды – Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для определения элементов – Часть 1: Общие указания и основные принципы	-	**

*Включен в план разработки государственных стандартов на 2006 год.
**Использование стандартов возможно в соответствии с СТ РК 1.9. За приобретением данных стандартов можно обращаться в государственный фонд нормативно-правовых актов и стандартов по адресу: г.Астана, Левый берег р.Ишим, ул.№ 35, дом 11 здание «Эталонный центр», ГСФ.

Приложение
(справочное)

Библиография

[1] Приказ Министерства здравоохранения Республики Казахстан от 24 марта 2005 г. № 136 Санитарно-эпидемиологические правила и нормы «Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию и условиям работы в лабораториях, выполняющих химические, токсикологические, радиологические исследования».

УДК 663.6:006.354 **МКС 13.060.20** **КПВЭД 15.98.12**

Ключевые слова: вода, предел обнаружения, масс-спектрометрия, индуктивно связанная плазма, определение химических элементов, лабораторные испытания, растворы, подготовка образца, синтетический образец.

gost.e-ecolog.ru