МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
РЕПУБЛИКАНСКИЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ГИГИЕНЫ

СОГЛАСОВАНО
Зам. директора БелГИМ

_____ Т.А. Коломиец

_____ 2008 г.

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Республики Беларусь

_____ В.И. Качан

_____ 2008 г.

МЕТОДИКА

выполнения измерений концентраций тяжелых металлов в водных матрицах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии

МВИ.МН 3057-2008

МВИ аттестована
РУП "Белорусский государственный институт метрологии"
Свидетельство об аттестации
№ 500/2008
от "17" 12 2008 г.

Директор ГУ «РНПЦ гигиены», профессор

_____ В.П. Филонов

_____ 2008 г.

Минск-2008

gost.e-ecolog.ru

Учреждение-разработчик: Государственное учреждение "Республиканский научно-практический центр гигиены"

Заведующий отделом ФХИ
ГУ «РНПЦ гигиены», к.х.н. Марусич Н.И. (017)284-13-73

Авторы:
Зав. лабораторией аналитического и спектрального анализа ГУ "РНПЦ гигиены", к.х.н. Кремко Л.М.
Старший научный сотрудник лаборатории аналитического и спектрального анализа ГУ "РНПЦ гигиены" Орловская Л.А.
Научный сотрудник лаборатории аналитического и спектрального анализа ГУ "РНПЦ гигиены" Касюль С.В.

Ответственный за выпуск: Кремко Л.М.

АННОТАЦИЯ

Методика выполнения измерений концентраций тяжелых металлов в водных матрицах (питьевые, природные, в том числе поверхностные и минеральные воды, сточные воды, вытяжки из полимерных и других материалов, полученные с применением дистиллированной и водопроводной воды, модельных растворов, водные растворы) основана на анализе их методом атомно-абсорбционной спектрометрии в пламени ацетилен-воздух на приборах, оснащенных дейтериевым корректором неселективного поглощения.

Настоящая методика предназначена для использования водопроводно-канализационными хозяйствами, производственными лабораториями предприятий, контролирующих состояние качества воды, научно-исследовательскими, научно-практическими учреждениями, работающими в области гигиены воды, полимерных и других материалов, органами и учреждениями государственного санитарного надзора.

Методика утверждена Министерством здравоохранения Республики Беларусь в качестве официального документа.

1. Область применения

Настоящая МВИ устанавливает методику выполнения измерений концентраций тяжелых металлов в водных матрицах (питьевые; природные, в том числе поверхностные и минеральные воды; сточные воды; вытяжки из полимерных и других материалов, водные растворы химических реактивов) методом атомно-абсорбционной спектрометрии в пламени ацетилен-воздух на приборах, оснащенных дейтериевым корректором неселективного поглощения, в диапазоне концентраций, приведенных в таблице 1.

Методика предназначена для использования водопроводно-канализационными хозяйствами, производственными лабораториями предприятий, контролирующих состояние качества воды, научно-исследовательскими, научно-практическими учреждениями, работающими в области гигиены воды, полимерных и других материалов, органами и учреждениями государственного санитарного надзора.

2. Нормы погрешности измерений

Диапазоны измерения и диапазоны определяемых концентраций тяжелых металлов приведены в таблице 1, пределы допускаемой относительной погрешности определения в водных матрицах при доверительной вероятности P = 0,95 в заданных диапазонах измерения при различных способах подготовки проб к анализу – в таблице 2.

Таблица 1 Диапазоны измерения и диапазоны определяемых концентраций элементов в водных матрицах

№ п/п	Определяемый элемент	Диапазон измерения (диапазон определения без проведения концентрирования), мг/дм^3	Диапазон определения при концентрировании 1:20, мг/дм^3
1.	Медь	от 0,1 до 0,5 вкл.	от 0,005 до 0,025 вкл.
		от 0,5 до 5,0 вкл.	от 0,025 до 0,25 вкл.
2.	Цинк	от 0,05 до 0,4 вкл.	от 0,0025 до 0,02 вкл.
		от 0,4 до 2,0 вкл.	от 0,02 до 0,1 вкл.
3.	Свинец	от 0,4 до 2,0 вкл.	от 0,02 до 0,1 вкл.
		от 2,0 до 10,0 вкл.	от 0,1 до 0,5 вкл.
4.	Кадмий	от 0,02 до 0,2 вкл.	от 0,001 до 0,01 вкл.
		от 0,2 до 2,0 вкл.	от 0,01 до 0,1 вкл.
5.	Марганец	от 0,05 до 0,5 вкл.	от 0,0025 до 0,025 вкл.
		от 0,5 до 5,0 вкл.	от 0,025 до 025 вкл.
6.	Никель	от 0,05 до 1,0 вкл.	от 0,0025 до 0,05 вкл.
		от 1,0 до 10,0 вкл.	от 0,05 до 0,5 вкл.

Окончание таблицы 1

7.	Железо	от 0,1 до 1,0 вкл.	от 0,005 до 0,05 вкл.
		от 1,0 до 10,0 вкл.	от 0,05 до 0,5 вкл.
8.	Кобальт	от 0,05 до 1,0 вкл.	от 0,0025 до 0,05 вкл.
		от 1,0 до 10,0 вкл.	от 0,05 до 0,5 вкл.
9.	Хром	от 0,1 до 1,0 вкл.	от 0,005 до 0,05 вкл.
		от 1,0 до 10,0 вкл.	от 0,05 до 0,5 вкл.

При содержании элемента в пробе, выходящем за верхнюю границу диапазона определяемых концентраций, допускается разбавление подготовленной к измерениям пробы. При этом используют метрологические характеристики результата определения элемента в разбавленной пробе.

Таблица 2 Точность определения элементов в водных матрицах

Элемент	Диапазон измерения, мг/л	Погрешность определения, Δ%				
		При концентрировании проб путем выпаривания	При сорбционном концентрировании проб	При мокром озолении и концентрировании проб	При сухом озолении и концентрировании проб	При прямом определении
Cu	0,1-0,5	8	6	9	8	6
	0,5-5,0	8	7	9	8	5
Zn	0,05-0,4	13	6	13	11	6
	0,4-2,0	13	7	14	11	7
Pb	0,4-2,0	9	7	10	9	6
	2,0-10,0	9	7	10	9	7
Cd	0,02-0,2	6	6	9	8	6
	0,2-2,0	7	7	9	8	7
Mn	0,05-0,5	8	7	9	8	6
	0,5-5,0	11	9	9	8	6
Ni	0,05-1,0	7	7	8	9	6
	1,0-10,0	7	7	8	9	6
Fe	0,1-1,0	9	7	10	13	6
	1,0-10,0	9	7	10	13	6
Co	0,05-1,0	8	7	9	9	6
	1,0-10,0	7	6	9	9	6
Cr	0,1-1,0	10	-	9	8	6
	1,0-10,0	10	-	9	8	6

Данные о точности были получены из эксперимента, организованного и подвергнутого анализу в соответствии с СТБ ИСО 5725-2-2002, в который было вовлечено 15 экспериментаторов (лабораторий) и 10 уровней. Выбросы не были включены в расчет стандартного отклонения повторяемости и стандартного отклонения воспроизводимости.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Пламенный атомно-абсорбционный спектрометр AAS VARIO 6, оснащенный лампой для коррекции неселективного поглощения, распылителем и горелкой на 100 мм для пламени ацетилен - воздух, с записью результатов на компьютере в единицах концентрации ($мг/дм^3$)	
Весы электронные «СКАУТ» Sc 2020 с наибольшим пределом взвешивания 200 г, ценой деления 0,01 г, стандартным отклонением 0,01 г, погрешностью измерения ± 0,01 г	
pH-метр высокоомный pH-121 с абсолютной погрешностью измерения в диапазоне 5 pH не более ± 0,05 pH	
Цилиндры мерные 3-500-2	ГОСТ 1770-74
Колбы мерные 2-25-2, 2 -50-2, 2-100-2, 2-500-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770-74
Пипетки 1-1-2-1, 1-1-2-2, 1-2-2-5, 1-2-2-10	ГОСТ 29227-91

3.2. Вспомогательные устройства

Лампы с полым катодом для меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, железа, кобальта, хрома	
Электроплитка бытовая	ГОСТ 14919-83
Электропечь SNOL 7,2/1100 с автоматическим регулированием температуры в интервале 400-1100 ^{0}C, стабильностью температуры в установившемся тепловом режиме не хуже ± 4 ^{0}C, неравномерностью температуры в рабочем пространстве в установившемся тепловом режиме не хуже ± 10 ^{0}C	
Шкаф сушильный электрический, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 до 200 ^{0}C (для сушки посуды)	ТУ 64-1.1411-76
Колонка для концентрирования длиной 70 и внутренним диаметром 13,5 мм, в качестве которой может быть использован шприц одноразовый, V = 5 $см^3$	ГОСТ 24861-2005

Трубки соединительные из поливилхлорида или силикона с внутренним диаметром 4 и 5 мм	
Емкость для исследуемой воды, в качестве которой могут быть использованы делительная воронка объемом не менее 0,5 $дм^3$	ГОСТ 25336-82
или пластиковая бутылка объемом не менее 1 $дм^3$	
Трубка полипропиленовая внутренним диаметром 3 мм	
Сосуд для десорбции длиной 85 и внутренним диаметром 15 мм, в качестве которого может быть использован шприц одноразовый, V = 10 $см^3$	ГОСТ 24861-2005
Штатив лабораторный	ТУ 64-1.707-76
Стаканы химические вместимостью В-1-100, В-1-600	ГОСТ 25336-82
Колба КН-1-200-29/32 ТС	ГОСТ 25336-82
Секундомер	ТУ 25-1894.003-90
Штатив Бунзена, кольца, лапки, зажимы	
Пинцет медицинский	ГОСТ 21241-89
Часовое стекло	
Баня водяная	ТУ 64-1-423-72
Чашка фарфоровая (100 мл)	
Стеклоткань или стекловата	ГОСТ 10146-74

3.3. Реактивы и материалы

Медь – государственный стандартный образец с массовой концентрацией ионов меди 1 $мг/см^3$, относительной погрешностью аттестованного значения 1 %	СО РБ 03 0026 98
Цинк – государственный стандартный образец с массовой концентрацией ионов цинка 1 $мг/см^3$, относительной погрешностью аттестованного значения 1 %	СО РБ 03 0037 98
Свинец – государственный стандартный образец с массовой концентрацией ионов свинца 1 $мг/см^3$, относительной погрешностью аттестованного значения 1 %	СО РБ 03 0033 98
Кадмий – государственный стандартный образец с массовой концентрацией ионов кадмия 1 $мг/см^3$, относительной погрешностью аттестованного значения 1 %	ГСО 6690 – 93
Никель – государственный стандартный образец с массовой концентрацией ионов никеля 1 $мг/см^3$, относительной погрешностью аттестованного значения 1 %	СО РБ 03 0028 98

Марганец – государственный стандартный образец с массовой концентрацией ионов марганца 1 мг/см^3, относительной погрешностью аттестованного значения 1 %	ГСО 8056 – 94
Железо – государственный стандартный образец с массовой концентрацией ионов железа 1 мг/см^3, относительной погрешностью аттестованного значения 1 %	СО РБ 03 0023 98
Кобальт – государственный стандартный образец с массовой концентрацией ионов кобальта 1 мг/см^3, относительной погрешностью аттестованного значения 1 %	ГСО 8089 – 94
Хром – государственный стандартный образец с массовой концентрацией ионов хрома 1 мг/см^3, относительной погрешностью аттестованного значения 1 %	ГСО 8035 – 94
Волокнистый хелатообразующий сорбент ФИБАН Х-1 производства ГНУ «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Республики Беларусь	ТУ РБ 00185198.052-2000
Вода деионизованная с удельным сопротивлением не более 18,2 МОм/см, удельной проводимостью не более 0,056 мкСименс/см, полученная с помощью системы для получения деионизованной воды или вода бидистиллированная, полученная путем повторной перегонки дистиллированной воды	
Кислота азотная, ос.ч., d = 1,413	ГОСТ 11125-84
Натрий уксуснокислый трехводный, х.ч.	ГОСТ 199-78
Кислота уксусная 99-100%, х.ч., d = 1,050	ГОСТ 61-75
Натрия гидроокись, ч.д.а.	ГОСТ 4328-77
Перекись водорода, 30% ос.ч. 8-4	ТУ 6-02-570-75
Бумага индикаторная универсальная pH 0-12 производства Лахема, Чехия	
Фильтры обеззоленные (бумага фильтровальная) «белая лента»	ГОСТ 12026-76
Ацетилен технический	ГОСТ 5457-75

Могут быть использованы реактивы-эквиваленты, средства измерений и вспомогательные устройства, по точности и квалификации, не уступающие указанным в методике.

4. Метод измерений

Методика выполнения измерений концентраций тяжелых металлов в водных матрицах (питьевые, природные, в том числе поверхностные и минеральные воды, сточные воды, вытяжки из полимерных и других материалов, полученные с применением дистиллированной и водопроводной воды, модельных растворов, водные растворы) основана на анализе их методом атомно-абсорбционной спектрометрии в пламени ацетилен-воздух на приборах, оснащенных дейтериевым корректором неселективного поглощения.

5. Требования безопасности

5.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005 – 88.

5.2. При выполнении измерений с использованием атомно-абсорбционного спектрометра соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 – 79 и Инструкцией по эксплуатации прибора.

5.3. При работе с сосудами, работающими под давлением, соблюдают требования безопасности, установленные постановлением МЧС № 56 от 27.12.2005 г. «Об утверждении правил устройства и безопасности эксплуатации сосудов, работающих под давлением», зарегистрированного в Национальном реестре правовых актов Республики Беларусь 20.01.2006 г. № 8/13868.

6. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих высшее образование, прошедших обучение, сдавших экзамен по обслуживанию установок и приборов, использующих сжиженные газы, изучивших работу на атомно-абсорбционном спектрометре и настоящую МВИ.

7. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

7.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу согласно ГОСТ 27025-86 (СТСЭВ 804 - 77) осуществляют в следующих условиях:

температура окружающего воздуха	20±5 ^{0}C
атмосферное давление	84 - 107 кПа
относительная влажность воздуха не более	80%

7.2. Источник питания – сеть переменного тока напряжением 220±22 В и частотой 50±0,5 Гц.

7.2. Выполнение измерений на атомно-абсорбционном спектрометре проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору и настоящей МВИ.

8. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовку лабораторной посуды, подготовку измерительной и вспомогательной аппаратуры, приготовление растворов, отбор и подготовку проб к измерениям, градуировку прибора.

8.1. Подготовка лабораторной посуды

Новую или используемую в лаборатории посуду моют концентрированной азотной кислотой, промывают водопроводной водой, ополаскивают бидистиллированной или деионизованной водой, сушат в сушильном шкафу при температуре не ниже 105 ^{0}С. Пластиковую посуду при необходимости сушат на воздухе при комнатной температуре.

8.2. Подготовка атомно-абсорбционного спектрометра к работе

Подготовку прибора к работе, его включение и выведение на рабочий режим осуществляют в соответствии с Инструкцией по эксплуатации.

8.3. Приготовление растворов

8.3.1. Приготовление раствора азотной кислоты концентрации 1 моль/дм^3 (1 н)

Для получения раствора азотной кислоты концентрации 1 моль/дм^3 (1 н) 63,9 см^3 концентрированной азотной кислоты (d = 1,413 г/см^3), отмеренный мерным цилиндром 3-100-2 и пипеткой 1-2-2-5 переносят в мерную колбу объёмом 1000 см^3 с предварительно внесенной деионизованной или бидистиллированной водой объемом 400-600 см^3 и доводят объем до метки той же водой.

Раствор хранят в стеклянной посуде не более 1 года.

8.3.2. Приготовление раствора азотной кислоты концентрации 0,3 моль/дм^3 (0,3 н)

Для получения раствора азотной кислоты концентрации 0,3 моль/дм^3 (0,3 н) 9,6 см^3 концентрированной азотной кислоты (d = 1,413 г/см^3), отмеренный пипеткой 1-2-2-10, переносят в мерную колбу объёмом 500 см^3 с предварительно внесенной бидистиллированной или деионизованной водой объемом 200-300 см^3 и доводят объем до метки той же водой.

Раствор хранят в стеклянной посуде не более 3 месяцев.

8.3.3. Приготовление 1% раствора азотной кислоты

Для получения 1% раствора азотной кислоты 10 см^3 концентрированной азотной кислоты (d = 1,413 г/см^3), отмеренные пипеткой 1-2-2-10, переносят в мерную колбу объёмом 1000 см^3 с предварительно внесенной бидистиллированной или деионизованной водой объемом 200-300 см^3 и доводят объем до метки той же водой. Срок хранения раствора 3 месяца.

8.3.4. Приготовление раствора гидроокиси натрия концентрации 1 моль/дм^3 (1 н)

4,0 г гидроокиси натрия взвешивают в химическом стакане В-1-100 на электронных весах «СКАУТ» Sc 2020, прибавляют примерно 40-60 см^3 деионизованной (бидистиллированной) воды и перемешивают. Раствор количественно переносят в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки той же водой. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде до появления хлопьев или выпадения осадка.

8.3.5. Приготовление раствора уксусной кислоты концентрации 0,2 моль/дм^3 (0,2 М)

Для получения раствора уксусной кислоты концентрации 0,2 моль/дм^3 (0,2 М) 1,14 см^3 концентрированной уксусной кислоты (d = 1,050) отбирают пипеткой 1-1-2-2 и переносят количественно в мерную колбу вместимостью 100 см^3 с предварительно внесенной деионизованной (бидистиллированной) водой объемом 20-30 см^3, доводят объем до метки той же водой и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в стеклянной посуде не более 2 месяцев.

8.3.6. Приготовление раствора уксуснокислого натрия концентрации 0,2 моль/дм^3 (0,2 М)

Для получения раствора уксуснокислого натрия концентрации 0,2 моль/дм^3 (0,2 М) 2,72 г уксуснокислого натрия трехводного взвешивают на электронных весах «СКАУТ» Sc 2020. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем до метки деионизованной (бидистиллированной) водой и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в стеклянной посуде не более 2 месяцев.

8.3.7. Приготовление ацетатного буферного раствора, pH=6,0±0,5

Ацетатный буферный раствор с pH = 6,0±0,5 готовят согласно ГОСТ 4919.2-77 «Методы приготовления буферных растворов». Для получения 100 см^3 ацетатного буферного раствора с pH = 6,0±0,5 мерным цилиндром 3-100-2 отбирают 95 см^3 раствора уксуснокислого натрия (по п.8.3.6) и вносят в него 5,0 см^3 раствора уксусной кислоты (по п. 8.3.5), отобранные пипеткой 1-2-2-5.

Раствор готовят непосредственно перед использованием.

8.3.8. Приготовление основных стандартных растворов

Для приготовления основных стандартных растворов используют государственные стандартные образцы растворов металлов (ГСОРМ), содержащие 1мг металла в 1 см^3 раствора. Основные стандартные растворы готовят, разбавляя ГСОРМ азотной кислотой концентрации 0,3 моль/дм^3 (0,3 н).

Условия приготовления основных стандартных растворов приведены в таблице 4.

Таблица 4 Приготовление основных стандартных растворов

№ п /п	Изучаемый элемент	Заданная концентрация металла в растворе, мг/дм^3	Мерная колба, см^3	Государственный стандартный образец раствора металла (ГСОРМ), используемый для разбавления		
				Концентрация вещества в растворе, мг/см^3	Объем раствора, используемый для разбавления, см^3	Объем пипетки, см^3
1.	Медь	100,0	50,0	1,0	5,0	5
2.	Цинк	10,0	100,0	1,0	1,0	1
3.	Свинец	100,0	50,0	1,0	5,0	5
4.	Кадмий	10,0	100,0	1,0	1,0	1
5.	Марганец	100,0	50,0	1,0	5,0	5
6.	Никель	100,0	50,0	1,0	5,0	5
7.	Железо	100,0	50,0	1,0	5,0	5
8.	Кобальт	100,0	50,0	1,0	5,0	5
9.	Хром	100,0	50,0	1,0	5,0	5
10.	Селен	100,0	50,0	1,0	5,0	5
Растворы концентрации 100 мг/дм^3 хранят в закрытом виде не более года. Растворы цинка и кадмия концентрации 10 мг/дм^3 хранят не более месяца (ГОСТ 30178 –96. Сырье и продукты пищевые. Атомно – абсорбционный метод определения токсичных элементов)						

8.3.9. Приготовление промежуточных стандартных растворов

Для приготовления промежуточных стандартных растворов используют основные стандартные растворы металлов. Промежуточные стандартные растворы готовят, разбавляя основные стандартные растворы азотной кислотой концентрации 0,3 моль/дм^3 (0,3 н).

Условия приготовления промежуточных стандартных растворов приведены в таблице 5.

Таблица 5 Приготовление промежуточных стандартных растворов

№ п /п	Изучаемый элемент	Заданная концентрация металла в растворе, мг/дм^3	Мерная колба, см^3	Основной стандартный раствор, используемый для разбавления		
				Концентрация вещества в растворе, мг/дм^3	Объем раствора, используемый для разбавления, см^3	Объем пипетки, см^3
1.	Медь	10,0	100	100	10	10
2.	Цинк	1,0	100	10	10	10
3.	Свинец	10,0	100	100	10	10
4.	Кадмий	1,0	100	10	10	10
5.	Марганец	10,0	100	100	10	10
6.	Никель	10,0	100	100	10	10
7.	Железо	10,0	100	100	10	10
8.	Кобальт	10,0	100	100	10	10
9.	Хром	10,0	100	100	10	10
Растворы концентрации 1,0 - 10 мг/дм^3 хранят не более месяца (ГОСТ 30178 -96 Сырье и продукты пищевые. Атомно – абсорбционный метод определения токсичных элементов).						

8.3.10. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят разбавлением основных или промежуточных стандартных растворов азотной кислотой концентрации 0,3 моль/дм^3. Каждая из серий градуировочных растворов состоит из пяти градуировочных растворов, содержащих все изучаемые элементы в концентрациях, приведенных в таблицах 6 и 7.

Таблица 6 Приготовление серии градуировочных растворов 1-го диапазона

Элемент	Концентрация элемента в градуировочном растворе, мг/дм^3 (мкг/см^3)	Мерная колба, см^3	Концентрация элемента в стандартном растворе, мг/дм^3 (мкг/см^3)		Объем основного (промежуточного) стандартного раствора, используемый для разбавления, см^3	Пипетка, см^3
			основном	промежуточном		
Градуировочный раствор №1						
Медь	0,1	100	-	10	1,0	1
Цинк	0,05		-	1	5,0	5
Свинец	0,4		-	10	4,0	5
Кадмий	0,02		-	1	2,0	2
Марганец	0,05		-	10	0,5	1
Никель	0,05		-	10	0,5	1
Железо	0,1		-	10	1,0	1
Кобальт	0,05		-	10	0,5	1
Хром	0,1		-	10	1,0	1
Градуировочный раствор № 2						
Медь	0,2	100	-	10	2,0	2
Цинк	0,1		10	-	1,0	1
Свинец	0,5		-	10	5,0	5
Кадмий	0,05		-	1	5,0	5
Марганец	0,1		-	10	1,0	1
Никель	0,2		-	10	2,0	2
Железо	0,2		-	10	2,0	2
Кобальт	0,2		-	10	2,0	2
Хром	0,2		-	10	2,0	2
Градуировочный раствор № 3						
Медь	0,3	100	-	10	3,0	5
Цинк	0,2		10	-	2,0	2
Свинец	1,0		100	-	1,0	1
Кадмий	0,1		10	-	1,0	1
Марганец	0,2		-	10	2,0	2
Никель	0,5		-	10	5,0	5
Железо	0,5		-	10	5,0	5
Кобальт	0,5		-	10	5,0	5
Хром	0,5		-	10	5,0	5

Продолжение таблицы 6

Градуировочный раствор № 4						
Медь	0,4	100		10,0	4,0	5
Цинк	0,4		10	-	4,0	5
Свинец	1,5		100	-	1,5	2
Кадмий	0,15		10	-	1,5	2
Марганец	0,4			10,0	4,0	5
Никель	0,75		100	-	0,75	1
Железо	0,75		100	-	0,75	1
Кобальт	0,75		100	-	0,75	1
Хром	0,75		100	-	0,75	1
Градуировочный раствор № 5						
Медь	0,5	100		10,0	5,0	5
Цинк	0,5		10	-	5,0	5
Свинец	2,0		100	-	2,0	2
Кадмий	0,2		10	-	2,0	2
Марганец	0,5			10,0	5,0	5
Никель	1,0		100	-	1,0	1
Железо	1,0		100	-	1,0	1
Кобальт	1,0		100	-	1,0	1
Хром	1,0		100	-	1,0	1
Градуировочные растворы используют свежеприготовленными						

Таблица 7 Приготовление серии градуировочных растворов 2-го диапазона

Элемент	Концентрация элемента в градуировочном растворе, мг/дм^3 (мкг/см^3)	Мерная колба, см^3	Концентрация элемента в основном стандартном растворе, мг/дм^3 (мкг/см^3)	Объем основного стандартного раствора, используемый для разбавления, см^3	Пипетка, см^3
Градуировочный раствор №1					
Медь	0,5	100	100	0,5	1
Цинк	0,4		10	4,0	5
Свинец	2,0		100	2,0	2
Кадмий	0,2		10	2,0	2
Марганец	0,5		100	0,5	1
Никель	1,0		100	1,0	1
Железо	1,0		100	1,0	1
Кобальт	1,0		100	1,0	1
Хром	1,0		100	1,0	1

Продолжение таблицы 7

Градуировочный раствор № 2				
Медь	1,0	100	1,0	1
Цинк	0,5	10	5,0	5
Свинец	4,0	100	4,0	5
Кадмий	0,5	10	5,0	5
Марганец	1,0	100	1,0	1
Никель	2,0	100	2,0	2
Железо	2,0	100	2,0	2
Кобальт	2,0	100	2,0	2
Хром	2,0	100	2,0	2
Градуировочный раствор № 3				
Медь	2,0	100	2,0	2
Цинк	1,0	10	10,0	10
Свинец	5,0	100	5,0	5
Кадмий	1,0	10	10,0	10
Марганец	2,0	100	2,0	2
Никель	5,0	100	5,0	5
Железо	5,0	100	5,0	5
Кобальт	5,0	100	5,0	5
Хром	5,0	100	5,0	5
Градуировочный раствор № 4				
Медь	4,0	100	4,0	5
Цинк	1,5	10	15,0	10; 5
Свинец	7,5	100	7,5	10
Кадмий	1,5	10	15,0	10; 5
Марганец	4,0	100	4,0	5
Никель	7,5	100	7,5	10
Железо	7,5	100	7,5	10
Кобальт	7,5	100	7,5	10
Хром	7,5	100	7,5	10
Градуировочный раствор № 5				
Медь	5,0	100	5,0	5
Цинк	2,0	10	20,0	10; 10
Свинец	10,0	100	10,0	10
Кадмий	2,0	10	20,0	10; 10
Марганец	5,0	100	5,0	5
Никель	10,0	100	10,0	10
Железо	10,0	100	10,0	10
Кобальт	10,0	100	10,0	10
Хром	10,0	100	10,0	10
Градуировочные растворы используют свежеприготовленными				

8.4. Изготовление колонки для проведения сорбционного концентрирования

В нижней и верхней части поршня шприца вместимостью 5 $см^3$ (Приложение Б, рис. Б 1) просверливают два отверстия диаметром 4 мм друг напротив друга. В отверстия на поршне вставляют полипропиленовую трубку (2) диаметром 4 мм, нижний конец которой сплавляют по краям с поршнем, предварительно разогрев трубку на электрической плитке. Отверстие трубки остается незаплавленным. На верхний конец трубки надевают соединительную трубку (5) с зажимом.

8.5. Подготовка сорбента к работе

На электронных весах взвешивают 1,0 г сорбента ФИБАН Х-1, помещают в коническую колбу вместимостью 200 $см^3$, заливают 100 $см^3$ ацетатного буферного раствора с pH = 6,0±0,5 и выдерживают при комнатной температуре не менее 10 минут. Подготовленный таким образом сорбент извлекают из остатка раствора пинцетом и укладывают в колонку для концентрирования.

8.6. Подготовка стеклоткани или стекловаты

Стеклоткань или стекловату выдерживают в концентрированной азотной кислоте в течение не менее 6 часов, промывают водопроводной, затем деионизованной или бидистиллированной водой, сушат в сушильном шкафу, хранят в бюксе. При необходимости отбирают комочек подготовленной стеклоткани или стекловаты, помещают на дно колонки для концентрирования и поверх сорбента для предотвращения забивания системы волокнами (см. п. 8.7).

8.7. Подготовка системы для концентрирования к работе

Систему для концентрирования собирают из обычного лабораторного оборудования согласно схеме (Приложение А, рис. А 1):

- колонку (3), изготовленную по п. 8.4, соединяют с емкостью для исследуемой водной матрицы (1) соединительной трубкой (5) подходящего диаметра и длины, обеспечивающей соединение емкости с колонкой, с зажимом (6);
- соединительную часть системы промывают и заполняют деионизованной или бидистиллированной водой следующим образом: в емкость для исследуемой воды (1) вносят примерно 50 $см^3$ деионизованной (бидистиллированной) воды, необходимые и достаточные для промывания и заполнения соединительной части системы, и открывают зажим (6). При этом вода заполняет соединительную трубку и колонку для концентрирования. Часть ее выливается из колонки в лоток (емкость), подставленный под колонку. После заполнения системы водой зажим (6) закрывают. При этом небольшой избыток воды остается в емкости для исследуемой воды;

- на дно колонки, заполненной водой с целью предотвращения оседания пузырьков воздуха на сорбенте при помещении его в колонку и снижения скорости пропускания пробы воды через систему, с помощью пинцета помещают комочек стекловаты или стеклоткани, подготовленный по п. 8.5, сорбент и снова слой стекловаты (стеклоткани), препятствующий забиванию системы волокнами (Приложение Б, рис Б 1). При этом избыток воды выливается в лоток (емкость), подставленный под колонку. Поршень (1) вставляют в корпус (6) и уплотняют сорбент до высоты 4,0 см.

8.8. Градуировка прибора

Градуировку прибора по каждому элементу проводят с использованием компьютерной программы Win AAS в автоматическом режиме в соответствии с разделом «Калибровка» Руководства по программному обеспечению Win AAS. При этом количество измерений абсорбции для каждого элемента задают равным 5. Измерения проводят в порядке возрастания концентраций элементов в растворах в заданных диапазонах.

По результатам измерений в автоматическом режиме строят градуировочные графики зависимости средних значений абсорбции каждого элемента от их массовых концентраций в градуировочных растворах. Графики описываются уравнениями $Y = bX$.

Контроль стабильности градуировочных графиков проводят перед началом измерений согласно п. 11.1 настоящей Методики.

8.9. Отбор проб и подготовка вытяжек

Для анализа отбирают не менее 1 л питьевой, подземной, поверхностной или сточной воды, от 10 мл (при прямом определении) до 500 мл вытяжек из полимерных материалов (при 20-кратном концентрировании) согласно следующим документам:

- СТБ ГОСТ Р 51592-2001 «Вода. Общие требования к отбору проб»;
- СТБ ГОСТ Р 51593-2001 «Вода питьевая. Отбор проб»;
- СТБ ИСО 5667-11-2006 «Качество воды. Отбор проб. Часть 11. Руководство по отбору проб подземных вод»;
- СТБ ИСО 5667-18-2006 «Качество воды. Отбор проб. Часть 18. Руководство по отбору проб подземных вод на загрязненных участках»;
- ГОСТ 23268.0-91 «Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Правила приемки и методы отбора проб»;
- ГОСТ 17.1.5.05-85 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков»;

- Инструкция по отбору проб для анализа сточных и поверхностных вод, утв. Первым заместителем председателя Государственного комитета Республики Беларусь по экологии 16.02.1994 г.;
- Инструкция 4.1.10-14-101-2005 «Методы исследования полимерных материалов для гигиенической оценки», утв. Постановлением № 277 Главного государственного санитарного врача Республики Беларусь от 28.12.2005 г.;
- Инструкция 2.3.3.10-15-64-2005 «Санитарно-химические исследования изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, контактирующих с пищевыми продуктами», утв. Постановлением № 184 Главного государственного санитарного врача Республики Беларусь от 21.11.2005 г.;
- Инструкция 4.1.10-15-92-2005 «Санитарно-химические исследования резин и изделий из них, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами», утв. Постановлением № 258 Главного государственного санитарного врача РБ от 26.12.2005 г.;
- ГОСТ 24295-80 «Посуда хозяйственная стальная эмалированная. Общие технические условия»;
- СТБ 300-2007 «Посуда чугунная черная. Общие технические условия»;
- ГОСТ 25185-93 «Посуда керамическая в контакте с пищей. Выделение свинца и кадмия. Метод испытаний»;
- ГОСТ 30407-96 «Посуда и декоративные изделия из стекла. Общие технические условия»;
- ГОСТ 17151-81 «Посуда хозяйственная из листового алюминия. Общие технические условия»;
- СТБ 469-99 «Посуда алюминиевая хозяйственная литая. Общие технические условия»;
- Инструкция 2.3.3.10-15-89-2005 «Санитарно-гигиеническая оценка лакированной консервной тары», утв. Постановлением № 251 Главного государственного санитарного врача РБ от 26.12.2005 г.;
- Инструкция 1.1.10-12-41-2006 «Гигиеническая оценка изделий медицинского назначения, медицинской техники и материалов, применяемых для их изготовления», утв. Постановлением № 155 Главного государственного санитарного врача РБ от 22.11.2006 г.;
- Инструкция 1.1.10-22-58-2005 «Порядок проведения санитарно-химических, токсикологических и микробиологических испытаний стерилизованных шприцев инъекционных однократного применения», утв. Постановлением № 177 Главного государственного санитарного врача РБ от 15.11.2005 г.;

- Методические рекомендации «Экспериментальная оценка средств и изделий накожного применения», утв. Главным государственным санитарным врачом РБ 10.02.1998 г., рег. № 177-9711;
- Методические указания по санитарно-гигиенической оценке резиновых и латексных изделий медицинского назначения», утв. Начальником управления по внедрению новых лекарственных средств и медицинской техники Минздрава СССР 19.12.1986 г.;
- ГОСТ 25779-90 «Игрушки. Общие требования безопасности и методы контроля»;
- ГОСТ ИСО 8124-3-2001 «Игрушки. Общие требования безопасности и методы испытаний. Выделение вредных для здоровья ребенка элементов»;
- «Методические указания по санитарно-химическому исследованию детских латексных сосок и баллончиков сосок-пустышек», утв. зам. начальника Главного технического управления МЗ СССР 12.10.1990 г.;
- СанПиН 2.4.7.16-32-2006 «Гигиенические требования к бумажно-беловым изделиям для детей», утв. Постановлением № 159 Главного государственного санитарного врача РБ от 22.11.2006 г.;
- «Санитарные правила по производству и оценке качества бумаги и картона, выработанных с использованием макулатуры и предназначенных для упаковки сухих пищевых продуктов» № 4105-86, утв. МЗ СССР 20.05.1986 г.;
- СанПиН 1.1.12-14-2003 «Гигиенические требования к безопасности средств личной гигиены», утв. Постановлением МЗ РБ №96 от 27.08.2003 г.;
- Инструкция 1.1.10-12-96-2005 «Гигиеническая оценка тканей, одежды и обуви», утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача РБ № 268 от 28.12.2005 г.;

Отобранные пробы анализируют в день отбора или консервируют концентрированной азотной кислотой до получения pH $\leq$ 2 и до проведения анализа хранят при комнатной температуре не более 1 месяца. Вытяжки, полученные на основе кислых растворов, не консервируют.

8.10. Подготовка проб к анализу

8.10.1. Подготовка водных матриц при определении элементов без предварительного концентрирования проб

Для определения суммарного содержания элемента, содержащегося в анализируемом объекте в концентрациях, лежащих в заданном диапазоне градуировки, пробу подкисляют концентрированной азотной кислотой до pH $\leq$ 2. Если в подкисленной пробе присутствуют заметные глазом взвешенные

частицы, подкисленный раствор перед проведением измерений фильтруют через беззольный фильтр «белая лента».

8.10.2. Концентрирование проб путем упаривания

Метод применяют при анализе проб питьевых, природных, в том числе поверхностных и минеральных вод, вытяжек из полимерных и других материалов, полученных с применением дистиллированной и водопроводной воды и модельных сред.

Концентрирование проб путем упаривания проводят следующим образом: 500 $см^3$ анализируемого образца (при концентрировании 1:20) помещают в термостойкий стакан, подкисляют концентрированной азотной кислотой до pH $\leq$ 2 и упаривают на электроплитке до объема, составляющего примерно 10-15 $см^3$. Концентрат количественно переносят в мерную колбу объемом 25 $см^3$ и доводят объем до метки деионизованной (бидистиллированной) водой.

8.10.3. Сорбционное концентрирование

Метод применяют при анализе проб питьевых, природных, в том числе слабозагрязненных поверхностных вод при определении в них металлов, находящихся в растворенном состоянии, минеральных вод, концентрация кальция и магния в которых не превышает 200 и 100 мг/$дм^3$ соответственно.

При сорбционном концентрировании перед проведением сорбции величину pH исследуемого образца доводят до значения 6-8 добавлением растворов концентрированной азотной кислоты или гидроксида натрия концентрации 1 моль/$дм^3$ и контролируют с помощью индикаторной бумаги.

Сорбцию элементов проводят следующим образом (Прил. А, рис. А 1):
- пробу воды объемом 500 $см^3$ (при концентрировании 1:20), отмеренную цилиндром 3-500-2, переносят в емкость (1);
- открывают зажимы (6) и (8) и исследуемый образец вместе с остатком деионизованной (бидистиллированной) воды в системе после ее промывки и заполнения пропускают через колонку концентрирования (3) методом восходящего потока со скоростью 30-40 $см^3$/минуту. Скорость определяют путем измерения времени заполнения мерного цилиндра 3-100-2 с помощью секундомера и регулируют зажимом (6). Эффлюент (вода, прошедшая через колонку для концентрирования) собирают в сосуд (7) вместимостью не менее 0,5 $дм^3$. Концентрирование 2-х параллельных проб проводят одновременно на 2-х системах или последовательно на одной системе, проводя весь цикл до сбора элюата для каждой параллельной пробы.

Десорбцию сорбированных элементов с колонки проводят методом нисходящего потока следующим образом (прил. А, рис. А 1):

- перекрывают зажим (8);
- колонку для концентрирования (3) соединительной трубкой (9) соединяют с сосудом для десорбции (4);
- соединительную трубку (5) отсоединяют от колонки для концентрирования (3);

- в сосуд ля десорбции (4) вносят 10 $см^3$ HNO_3 концентрации 1 моль/$дм^3$ (1н);
- открывают зажим (8) и начинают элюирование. Скорость элюирования – примерно 1 капля/секунду. Первую порцию элюата, равную примерно 2 $см^3$, отбрасывают, затем элюат собирают в мерную колбу (10) вместимостью 25 $см^3$;
- в колбу собирают около 5 $см^3$ элюата, после чего закрывают зажим (8) и оставляют сорбент в контакте с кислотой в течение 8-12 минут. По истечении указанного времени приоткрывают зажим и продолжают пропускать азотную кислоту до полного вытекания кислоты, собирая элюат в ту же колбу;
- объем элюата в мерной колбе доводят до метки деионизованной (бидистиллированной) водой.

8.10.4. Мокрое озоление

Для подготовки загрязненных поверхностных и слабозагрязненных сточных вод, которые могут содержать изучаемые элементы как в растворенной форме, так и в виде металлорганических или комплексных соединений, используют метод мокрого озоления. При этом пробу речной или сточной воды встряхивают, отбирают 500 $см^3$ (при концентрировании 1:20) в термостойкий стакан, подкисляют концентрированной азотной кислотой из расчета 3 $см^3$ азотной кислоты на 100 $см^3$ пробы и выпаривают на электроплитке, не допуская кипения, до получения влажного остатка. После охлаждения остаток обрабатывают такой же порцией азотной кислоты, прибавляют 1-2 $см^3$ 30% перекиси водорода, накрывают стакан часовым стеклом и снова нагревают примерно в течение 1 часа до полного растворения всех растворимых в этих условиях соединений, на что указывает получение светлоокрашенного осадка. Нагревание прекращают, обмывают стенки стакана и часовое стекло деионизованной (бидистиллированной) водой. Минерализат количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, отфильтровывают кремнекислоту и другие нерастворимые вещества через беззольный фильтр «белая лента». Объем фильтрата доводят до метки деионизованной (бидистиллированной) водой.

8.10.5. Сухое озоление

Для подготовки к анализу загрязненных сточных вод, содержащих большие количества органических веществ, используют метод сухого озоления. При этом пробу сточной воды встряхивают, отбирают 500 $см^3$ (при концентрировании 1:20), прибавляют 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, переносят порциями в фарфоровую чашку, помещенную на водяную баню, и выпаривают досуха. Затем чашку с упаренной досуха пробой помещают в муфельную печь и ведут прокаливание при 420-450 ^{0}С до получения минерализата белого или светло-серого цвета. Полученный минерализат растворяют в 5-7 $см^3$ разбавленной 1:1 азотной кислоты (смесь концентрированной азотной кислоты и деионизованной воды 1:1 в объемном отношении) при на-

гревании на электроплитке до растворения всех солей. При необходимости объем кислоты увеличивают. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, смывая чашку несколькими порциями 1% раствора азотной кислоты. В случае наличия в чашке нерастворимого остатка раствор фильтруют в мерную колбу через фильтр «белая лента». Объем раствора доводят до метки деионизованной (бидистиллированной) водой.

9. Выполнение измерений

Измерение концентраций ионов тяжёлых металлов в полученных растворах проводят атомно-абсорбционным методом последовательно для каждого элемента.

Перед проведением измерений параметры работы спектрометра настраивают в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Для измерения концентрации определяемого элемента в водном растворе его распыляют в пламя горелки. Количество измерений атомного поглощения элемента в водном растворе задают не менее двух. Аналитический сигнал регистрируется компьютером и обрабатывается с помощью программного обеспечения спектрометра. Компенсацию неселективного поглощения осуществляют с использованием непрерывного спектра дейтериевой лампой.

Если концентрация элемента в растворе при измерениях оказывается выше верхнего предела 2-го диапазона определяемых концентраций (таблица 1), его разбавляют раствором азотной кислоты концентрации 0,3 $моль/дм^3$ (0,3 н).

После каждого измерения распыляют раствор азотной кислоты концентрации 0,3 н для промывания горелки.

10. Обработка результатов измерений и оценивание неопределенности

За окончательный результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, полученных в условиях повторяемости. При этом расхождение между двумя результатами не должно превышать предела повторяемости r_n (Таблица 8).

$$C_{ср} = \frac{(C_1 + C_2)}{2} \qquad (1)$$

При концентрировании проб полученный результат умножают на степень концентрирования.

Неопределенность измерений рассчитывают согласно Приложению В.

Таблица 8 Нормативы контроля градуировочных графиков, показатели прецизионности методики выполнения измерений

Элемент	Диапазон измерения, мг/л	Норматив контроля градуировочного графика, $K_{гр}$, %	Показатель повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости для n = 2, r_n, %	Показатель воспроизводимости, σ_R, %	Предел воспроизводимости, R_j, %
1	2	3	4	5	6	7
Cu	0,1-0,5	3	2	4	2	7
	0,5-5,0	5	1	4	2	5
Zn	0,05-0,4	2	2	5	2	7
	0,4-2,0	1	1	4	2	5
Pb	0,4-2,0	4	2	4	2	6
	2,0-10,0	5	1	2	1	3
Cd	0,02-0,2	4	2	5	3	8
	0,2-2,0	5	1	4	2	5
Mn	0,05-0,5	5	2	5	2	7
	0,5-5,0	3	1	4	2	5
Ni	0,05-1,0	4	2	5	2	6
	1,0-10,0	5	1	3	1	4
Fe	0,1-1,0	3	2	5	2	6
	1,0-10,0	4	1	3	1	4
Co	0,05-1,0	5	2	5	2	7
	1,0-10,0	4	1	3	2	5
Cr	0,1-1,0	3	2	4	2	6
	1,0-10,0	3	1	4	2	5

Таблица 9 Показатели правильности (Δ_c) и точности (Δ) методики выполнения измерений, %

Элемент	Диапазон измерения, мг/л	При концентрировании проб путем выпаривания		При концентрировании проб путем сорбционного концентрирования		При мокром озолении и концентрировании проб		При сухом озолении и концентрировании проб		При прямом определении	
		Δ_c	Δ	Δ_c	Δ	Δ_c	Δ	Δ_c	Δ	Δ_c	Δ
Cu	0,1-0,5	6	**8**	4	**6**	6	**9**	6	**8**	4	**6**
	0,5-5,0	6	**8**	5	**7**	6	**9**	6	**8**	5	**5**
Zn	0,05-0,4	9	**13**	4	**6**	10	**13**	8	**11**	4	**6**
	0,4-2,0	10	**13**	5	**7**	10	**14**	8	**11**	5	**7**
Pb	0,4-2,0	7	**9**	5	**7**	7	**10**	6	**9**	5	**6**
	2,0-10,0	7	**9**	5	**7**	8	**10**	7	**9**	5	**7**
Cd	0,02-0,2	4	**6**	4	**6**	6	**9**	6	**8**	4	**6**
	0,2-2,0	5	**7**	5	**7**	7	**9**	6	**8**	5	**7**
Mn	0,05-0,5	6	**8**	5	**7**	7	**9**	6	**8**	5	**6**
	0,5-5,0	6	**11**	5	**9**	7	**9**	6	**8**	4	**6**
Ni	0,05-1,0	5	**7**	5	**7**	6	**8**	7	**9**	4	**6**
	1,0-10,0	5	**7**	5	**7**	6	**8**	7	**9**	4	**6**
Fe	0,1-1,0	7	**9**	5	**7**	7	**10**	9	**13**	4	**6**
	1,0-10,0	7	**9**	5	**7**	7	**10**	9	**13**	4	**6**
Co	0,05-1,0	5	**8**	5	**7**	6	**9**	6	**9**	4	**6**
	1,0-10,0	5	**7**	5	**6**	6	**9**	6	**9**	4	**6**
Cr	0,1-1,0	7	**10**	-	**-**	7	**9**	6	**8**	4	**6**
	1,0-10,0	7	**10**	-	-	7	**9**	6	**8**	4	**6**

11. Проверка приемлемости результатов измерений и определение конечного заявляемого результата

Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, проводят в соответствии с требованиями СТБ ИСО 5725-6-2002. В процессе внутреннего оперативного контроля проводят контроль стабильности градуировочного графика, определяют соответствие полученных результатов пределам повторяемости и воспроизводимости, нормативу точности.

11.1. Контроль стабильности градуировочного графика

Стабильность градуировочного графика для определеяемого элемента контролируют ежедневно перед проведением измерений и в процессе проведения измерений не более чем через каждые 15 анализируемых проб. Для контроля стабильности градуировочного графика измеряют концентрацию элемента в градуировочном растворе, лежащем в середине рабочего диапазона измерений этого элемента.

Градуировочный график считают стабильным, если выполняется условие

$$\frac{|C_{изм.} - C_{зад.}| \times 100}{C_{зад.}} \leq K_{гр}, \text{ где} \qquad (2)$$

$C_{зад.}$ – заданное значение концентрации элемента в градуировочном растворе, мг/дм^3;

$C_{изм.}$ – измеренное значение концентрации элемента в градуировочном растворе, мг/дм^3;

$K_{гр}$ – норматив контроля градуировочного графика, % (табл. 8).

В случае невыполнения данного условия проводят повторную градуировку прибора.

11.2. Контроль повторяемости результатов (СТБ ИСО 5725-6-2002, п. 5.2.2.)

Контроль повторяемости результатов проводят на рабочих пробах при получении каждого результата определения элемента путем сравнения расхождения между двумя полученными результатами, выраженного в процентах по отношению к среднему значению, с пределом повторяемости – $r_п$.

$$r_к = \frac{(C_1 - C_2) \times 100}{C_{ср.}} \leq r_{п=2}, \quad \text{где} \qquad (3)$$

$r_к$ – найденный предел повторяемости выполненного определения, %

$r_п$ - предел повторяемости, установленный методикой, % (таблица 8);

C_1 - максимальный результат определения, мг/дм^3;

C_2 - минимальный результат определения, мг/дм^3;

$C_{ср}$ - среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений.

Если значение $r_к \leq r_п$, то повторяемость параллельных определений признают удовлетворительной, и конечный заявляемый результат является их средним арифметическим.

При $r_к > r_п$ в лаборатории следует получить еще два результата.

При этом

$$r_к = \frac{(C_{max} - C_{min}) \times 100}{C_{ср}} \le r_{n=4}, \qquad (4)$$

$$r_{n=4} = \sigma_r \times 3{,}6 = A, \%\ , \qquad \text{где} \qquad (5)$$

σ_r – значения показателя повторяемости для изучаемых элементов из таблицы 8 настоящей Методики, %;

3,6 – коэффициент критического размаха для n = 4 (СТБ ИСО 5725-6-2002, таблица 1).

Если значение $r_к \le r_{n=4}$, то среднее арифметическое четырех результатов представляют как конечный заявляемый результат.

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

11.3. Контроль воспроизводимости результатов

Контроль воспроизводимости результатов измерений проводят не реже 2-3 раз в месяц с использованием рабочих проб. Контроль воспроизводимости обязателен при смене партии реактивов, посуды, после ремонта оборудования, существенных изменений условий выполнения измерений.

Контроль воспроизводимости проводят путем сравнения результата контрольной процедуры $R_к$, равного расхождению двух результатов измерений – первичного и повторного – содержания определяемого металла в одной и той же рабочей пробе с пределом воспроизводимости R_j (таблица 8).

Первичный и повторный результат измерений должен быть получен в разных условиях, например, двумя операторами в один день или одним оператором в два последующих дня и т. д.

$$R_к = \frac{(C_1 - C_2) \times 100}{C_{ср}} \le R_{j=2}, \ \text{где} \qquad (6)$$

$R_{j=2}$ - предел воспроизводимости результатов определения, % (таблица 8);

$R_к$ – найденное расхождение между двумя результатами определения концентрации элемента, %;

C_1 – результат первичного определения концентрации элемента, мг/дм^3;

C_2 – результат повторного определения концентрации элемента, мг/дм^3;

$C_{ср}$ – среднее значение результатов двух определений концентрации элемента, мг/дм^3.

Величины C_1 и C_2 получают с соблюдением условий повторяемости.

Если $R_к \leq R_{j=2}$, то считается, что эти два результата согласуются, и их среднее может использоваться в качестве конечного заявляемого результата.

Если значение разности двух результатов превысило значение $R_{j=2}$, то необходимо выяснить вызвано ли это плохой прецизионностью метода измерений или различием частей исследуемого образца. При $R_к > R_{j=2}$ следует получить еще два результата. При этом

$$R_к = \frac{(C_{max} - C_{min}) \times 100}{C_{ср}} \leq R_{j=4}, \qquad (7)$$

$$R_{j=4} = \sigma_R \times 3{,}6 = B, \%\ , \qquad \text{где} \qquad (8)$$

σ_R – значения показателя воспроизводимости для изучаемых элементов из таблицы 8 настоящей Методики, %;

3,6 – коэффициент критического размаха для n = 4 (СТБ ИСО 5725-6-2002, таблица 1).

Если значение $R_к \leq R_{j=4}$, то среднее арифметическое четырех результатов представляют как конечный заявляемый результат.

При повторном превышении указанного предела выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля воспроизводимости.

11.4. Контроль точности (погрешности) результатов

Контроль точности результатов определения осуществляют с использованием метода добавок (МИ 2335-2003 п.5.7). Образцами для контроля точности являются рабочие пробы и эти же пробы с добавкой стандартных растворов металлов. Для контрольных испытаний объем пробы должен соответствовать удвоенному объему, предусмотренному настоящей МВИ.

К пробе с добавкой предъявляют следующие требования:

- добавку вводят в пробу до проведения ее подготовки к анализу;
- количество вводимой добавки должно составлять 50-150% от установленного содержания металла в пробе;
- концентрация металла в пробе с добавкой не должна выходить за верхнюю границу определяемых концентраций его согласно МВИ.

В качестве добавки используют градуировочные или промежуточные стандартные растворы или государственные стандартные образцы растворов ионов металлов необходимой концентрации.

Контроль точности проводят по результатам измерений пробы до введения добавки ($X_{пр}$) и после введения добавки металла ($X_{пр.доб.}$) концентрацией $C_{доб}$ в исходную пробу. Разность ($K_К$) между найденной ($X_{доб} = X_{пр.доб} - X_{пр}$) и введенной $C_{доб}$ концентрацией добавки не должна превышать по абсолютной величине значения норматива точности К.

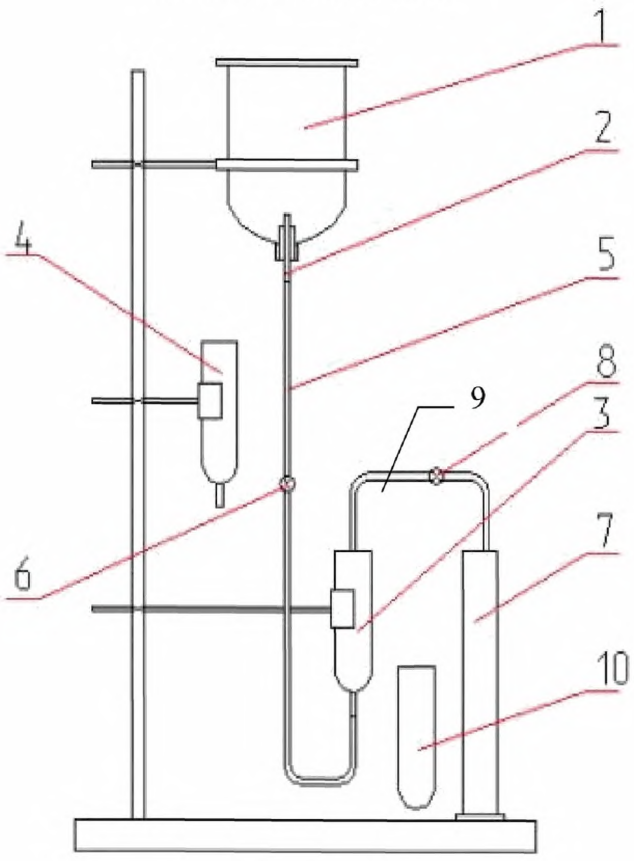
$$K_K = \frac{|X_{пр.доб} - X_{пр} - C_{доб}| \times 100}{C_{доб}} \leq \Delta, \quad \text{где} \quad (9)$$

K_K - рассчитанный показатель точности;
$X_{пр.доб}$ - содержание металла в пробе с добавкой, мг/дм^3;
$X_{пр}$ - содержание металла в исходной пробе, мг/дм^3;
$C_{доб}$ - величина введенной добавки, мг/дм^3 .
Δ - показатель точности, % (табл. 9);

Точность контрольных измерений, а также точность результатов измерений рабочих проб, выполненных в условиях соблюдения требований МВИ, признают удовлетворительной, если $|K_K| \leq \Delta$.

При $|K_K| > \Delta$ точность контрольных измерений признают неудовлетворительной. Процедуру повторяют с использованием другой рабочей пробы. При повторном получении неудовлетворительных результатов контроля точности выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительному контролю.

Приложение А
(обязательное)
Схема системы для сорбционного концентрирования ионов тяжелых металлов

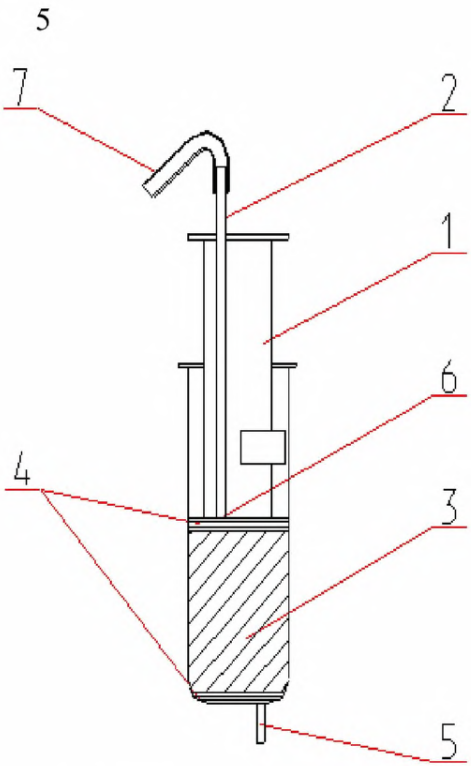


1−емкость для исследуемой воды;
2 − резиновая пробка;
3 − колонка для концентрирования;
4 − сосуд для десорбции;
5 − соединительная трубка;
6 – зажим;
7 − приемник для эффлюента;
4 − сосуд для десорбции;
8 – зажим;
9 − соединительная трубка;
10 − сосуд для сбора элюата;

Рисунок А.1 − Система для сорбционного концентрирования ионов тяжелых металлов волокнистым хелатообразующим сорбентом ФИБАН Х-1

Приложение Б
(обязательное)

Схема колонки для концентрирования



1 – поршень
2 – полипропиленовая трубка
3 – сорбент
4 – стеклоткань (стекловата)
5 – соединительная трубка с зажимом
6 – корпус

Рисунок Б.1 – Колонка для концентрирования

Приложение В

1. Назначение

Настоящее приложение устанавливает методику оценки неопределенности определения концентраций ионов тяжелых металлов в водных матрицах согласно настоящей Методики.

2. Измерительная задача

Метод измерения: атомно-абсорбционная пламенная спектрометрия

Методы подготовки проб: выпаривание, сорбционное концентрирование, сухое или мокрое озоление.

Используемое оборудование и реактивы: согласно п. 3.1-3.3 настоящей Методики.

3. Модель измерения:

$$C = \frac{V_1 \cdot C_{изм.}}{V_2}$$

где C – концентрация иона металла в пробе, мг/дм^3,

$C_{изм.}$ – измеренная концентрация иона металла в концентрате, мг/дм^3,

V_1 – исходный объем пробы, см^3,

V_2 – объем концентрата, см^3.

4. Результаты измерения:

Результат измерения представляется в виде

$$\overline{C} = \sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{n}$$

Где n – количество независимых измерений, n=2.

5. Анализ входных величин.

Входная величина V_1	*1) Объем мерного цилиндра* **Тип неопределенности:** В **Вид распределения:** треугольное **Оцененное значение:** V_1' Допускаемая погрешность измерения объема мерным цилиндром 3-500-2 по ГОСТ 1770-74 составляет 5 см^3. Для V_1=500 см^3 $u(V_1') = \frac{5}{\sqrt{6}} = 2{,}04$ (см^3), *2)Поправка по объему на температуру* **Тип неопределенности:** В **Вид распределения:** прямоугольное **Оцененное значение:** V_1 **Интервал, в котором находится значение входной величины:** Посуда калибрована при температуре 20^{0}С, когда в лаборатории температура колеблется 20±5^{0}С, то неопределенность вызванную этим эффектом, можно вычислить исходя из указанного диапазона температур и коэффициента объемного расширения равного 2,1·10^{-4}С$^{-1}$. $u(V_t) = \frac{V_t \cdot 2{,}1 \cdot 10^{-4} C^{-1} \cdot \Delta t}{\sqrt{3}} см^3 = \frac{500 \cdot 2{,}1 \cdot 1^{-4} \cdot 5}{\sqrt{3}} = 0{,}303(см^3)$ $u(V_1) = \sqrt{u(V_1')^2 + u(V_t)^2}$ Для V_1=500 см^3 $u(V_1) = \sqrt{u(V_1')^2 + u(V_t)^2} = \sqrt{2{,}04^2 + 0{,}303^2} = 2{,}06$ (см^3)

Входная величина V_2	*1) Объем мерной колбы* **Тип неопределенности:** В **Вид распределения:** треугольное **Оцененное значение:** $V_{2'}$ Допускаемая погрешность измерения объема мерной колбой 2-25-2 по ГОСТ 1770-74 составляет 0,06 см^3. Для V_2=25 см^3 $u(V_{2'})=\frac{0,06}{\sqrt{6}}=0,024$ (см^3), *2)Поправка по объему на температуру* **Тип неопределенности:** В **Вид распределения:** прямоугольное **Оцененное значение:** V_{2t} **Интервал, в котором находится значение входной величины:** Посуда калибрована при температуре 20^{0}С, когда в лаборатории температура колеблется 20±5^{0}С, то неопределенность вызванную этим эффектом, можно вычислить исходя из указанного диапазона температур и коэффициента объемного расширения равного $2,1\cdot10^{-40}$С$^{-1}$. $u(V_t)=\frac{V_t\cdot2,1\cdot10^{-4}C^{-1}\cdot\Delta t}{\sqrt{3}}см^3=\frac{25\cdot2,1\cdot1^{-4}\cdot5}{\sqrt{3}}=0,015(см^3)$ $u(V_2)=\sqrt{u(V_{2'})^2+u(V_{2t})^2}$ Для V_2=500 см^3 $u(V_2)=\sqrt{u(V_{2'})^2+u(V_t)^2}=\sqrt{0,024^2+0,015^2}=0,028$ (см^3)
Входная величина: $C_{изм.}$	*Измеренная концентрация иона металла в растворе* **Тип неопределенности: А.** **Вид распределения: нормальное, при доверительной вероятности 0,95** **Оцененное значение: $C_{изм}$** 1)Концентрацию иона металла в растворе определяют по формуле $C_{изм.}=\frac{A}{b}$ (мг/дм^3) где A – измеренная величина абсорбции раствора; b – угловой коэффициент. Для экспериментальных данных проведен регрессионный анализ, выведено уравнение, а также проверена статистическая значимость коэффициентов регрессии. Уравнение регрессии получено методом наименьших квадратов. $a=\frac{\sum_{i=1}^{n}C_i^2\sum_{i=1}^{n}A_{ic}-\sum_{i=1}^{n}C_i\sum_{i=1}^{n}C_iA_{ic}}{n\sum_{i=1}^{n}C_i^2-\left(\sum_{i-1}^{n}C_i\right)^2}$, $b=\frac{n\sum_{i=1}^{n}C_iA_{ic}-\sum_{i=1}^{n}C_i\sum_{i=1}^{n}A_{ic}}{n\sum_{i=1}^{n}C_i^2-\left(\sum_{i-1}^{n}C_i\right)^2}$ Проверку значимости коэффициента «а» проводили по критерию Стьюдента: $t_a=\frac{\lvert a\rvert}{S_a}$, где

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} C_i^2}{n\sum_{i=1}^{n} C_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} C_i\right)^2}}$$, где

C_i - концентрация элемента в i-том растворе;
n – число измерений абсорбции одного раствора.
Поскольку нами было доказано, что a статистически незначим, S_a=0, Уравнение регрессии приняло вид $C=bA$, а коэффициент b рассчитывали как

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} C_i A_i}{\sum_{i=1}^{n} C_i^2}$$

Неопределенность содержания в растворе иона металла, определяемого по градуировочному графику, обусловлена изменчивостью A. С учетом того, что S_a=0,

$$u(C_{изм.}, A) = \sqrt{\frac{\frac{S_0^2}{n} + C_{изм.}^2 S^2(b)}{b^2}}$$

где S_0 – стандартное отклонение разностей между экспериментальными и предсказанными величинами (для C)
S_b – стандартная неопределенность углового коэффициента;
n – количество параллельных определений, n=2.

$$S_b = \sqrt{\frac{nxS_y}{nx\sum C_i^2 - \left(\sum C_i\right)^2}}$$

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} A_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{m} A_i\right)^2}{m} - \left(\sum_{i=1}^{m} C_{изм i} A_i - \frac{\sum_{i=1}^{m} C_{изм i} \sum_{i=1}^{m} A_i}{m}\right) \Big/ \left(\sum_{i=1}^{n} C_{изм i}^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} C_{изм i}\right)^2}{m}\right)}{m-2}}$$ где

m – число точек на графике (число стандартов, умноженное на количество параллельных измерений).

$$S_0 = \sqrt{\frac{mS^2}{m\sum_{i=1}^{m} C_{изм.i}^2 - (\sum_{i=1}^{m} C_{изм.i})^2}}$$

где S – остатки.

Величина: расхождение	**Тип неопределенности: А** **Вид распределения: нормальное, при доверительной вероятности 0,95** **Оцененное значение: 0** **Интервал, в котором находится значение входной величины:** Оценка источников неопределенности, обусловленных действиями испытателя и

	другими неизвестными факторами, проводится на основании предела повторяемости r_n для двух параллельных определений согласно разработанной Методики. **Стандартная неопределенность:** $u_{расхожд.} = s_r$

6. Корреляции

Входные величины некоррелированы

7. Суммарная неопределенность

Так как модель измерения представляет собой произведения и частные некоррелированных величин, суммарная неопределенность может быть представлена в виде:

$$u(C_{изм.}) = C_{изм.} \cdot \sqrt{\left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{u(C_{изм.})}{C_{изм.}}\right)^2 + \left(\frac{u_{расхожд.}}{C_{изм.}}\right)^2}$$

8. Расширенная неопределенность

Коэффициент охвата для выбранной доверительной вероятности 0,95 k=2. Расширенная неопределенность определения концентрации иона металла в водной матрице, такм образом, равна:

$U=k \cdot u(C_{изм.})$

9. Полный результат измерения

Полный результат измерения представляют в виде

$C_{изм.} \pm 2u(C_{изм.})$

Бюджет неопределенности

Входная величина X_i	Единица измерения	Оцененное значение	Интервал	Тип неопределенности	Распределение вероятностей	Стандартная неопределенность $u(x_i)$	Вклад неопределенности $u(y_i)$	Процентный вклад, %
Объем мерного цилиндра V_1	$см^3$			B	треугольное прямоугольное			
Объем мерной колбы V_2	$см^3$			B	треугольное прямоугольное			
Расхождение	$мг/дм^3$	0		A	нормальное			
Измеренная концентрация иона металла в растворе $C_{изм}$	$мг/дм^3$			A	нормальное			

Суммарная неопределенность

$$u(C_{изм.}) = C_{изм.} \cdot \sqrt{\left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{u(C_{изм.})}{C_{изм.}}\right)^2 + \left(\frac{u_{расхожд.}}{C_{изм.}}\right)^2}$$

Расширенная неопределенность

$U=k \cdot u(C_{изм.})=$ _____ $мг/дм^3$;

Полный результат измерения: (_____±_____) $мг/дм^3$ при доверительной вероятности 0,95, k=2

Пример расчета

Бюджет неопределенности

Входная величина X_i	Единица измерения	Оцененное значение	Интервал	Тип неопределенности	Распределение вероятностей	Стандартная неопределенность $u(x_i)$	Вклад неопределенности $u(y_i)$	Процентный вклад, %
Объем мерного цилиндра V_1	$см^3$	500	-	В	треугольное прямоугольное	2,08	0,00416	7,53
Объем мерной колбы V_2	$см^3$	25	-	В	треугольное прямоугольное	0,028	0,00112	2,03
Расхождение	$мг/дм^3$	0	1,11%	А	нормальное	0,0022	0,038939	70,52
Измеренная концентрация иона металла в растворе $С_{изм}$	$мг/дм^3$	0,2		А	нормальное	0,0077	0,011	19,92
						Итого:	0,055219	100

Суммарная неопределенность

$$u(C_{изм.}) = C_{изм.} \cdot \sqrt{\left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{u(C_{изм.})}{C_{изм.}}\right)^2 + \left(\frac{u_{расхожд.}}{C_{изм.}}\right)^2} = 0{,}0081 (мг/дм^3)$$

Расширенная неопределенность

$U = k \cdot u(C_{изм.}) = 0{,}016$ $мг/дм^3$;

Полный результат измерения: (_0,2_ ±0,016) $мг/дм^3$ при доверительной вероятности 0,95, k=2

gost.e-ecolog.ru