МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

РД 52.44.593–2015

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии с беспламенной атомизацией

Москва

2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Институт глобального климата и экологии Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды и Российской академии наук» (ФГБУ «ИГКЭ Росгидромета и РАН»)

2 РАЗРАБОТЧИК Л.В.Бурцева, канд.физ-мат.наук (руководитель разработки)

3 СОГЛАСОВАН:

с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 18.12.2015;

с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственным объединением «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 03.12.2015

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 21.12.2015

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 29.01.2016 № 19

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун», Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.12.593/01.00305-2011/2015 от 25.11.2015, регистрационный код по Федеральному реестру _____

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» Росгидромета от 28.12.2015 за номером РД 52.44.593–2015

7 ВЗАМЕН РД 52.44.593-97 «Методические указания. Определение массовой концентрации тяжелых металлов в атмосферных аэрозолях. Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии с беспламенной атомизацией»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2020 год

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Требования к показателям точности измерений 4
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам 6
5 Метод измерений 8
6 Требования безопасности и охраны окружающей среды 9
7 Требования к квалификации операторов 9
8 Требования к условиям выполнения измерений 10
9 Требования к отбору и хранению проб 10
10 Подготовка к выполнению измерений 12
11 Порядок выполнения измерений 14
12 Обработка результатов измерений.....16
13 Оформление результатов измерений.....17
14 Контроль точности результатов измерений 18
15 Нормы затрат рабочего времени на выполнение измерений.....21
Приложение А (обязательное) Методика приготовления аттестованных растворов свинца, кадмия, меди, никеля и цинка и аттестованных смесей, для оценки показателей качества (характеристик погрешности) методики измерений 23
Приложение Б (обязательное) Форма журнала регистрации результатов измерений концентрации тяжелых металлов в атмосферном воздухе 32
Библиография 33

Введение

Тяжёлые металлы существуют в воздухе в составе атмосферных аэрозолей. Тяжёлые металлы токсичны, входят в перечень приоритетных загрязняющих веществ и подлежат мониторингу в приземном слое атмосферного воздуха на региональном и фоновом уровнях. Фоновым считается уровень, характерный для особо охраняемых природных территорий (ООПТ).

В рамках выполнения положения [1], утвержденного постановлением Правительства РФ от 06.06.2013 № 477 «Об осуществлении государственного мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды», на территории Российской Федерации продолжает работать ранее созданная Росгидрометом система станций комплексного фонового мониторинга, расположенных на ООПТ, к которым относятся биосферные заповедники.

В программу наблюдений, осуществляемую на этих станциях, входит измерение концентрации ряда тяжёлых металлов в атмосферном воздухе, уровень концентраций которых на ООПТ чрезвычайно низок (на два – три порядка ниже предельно допустимых концентраций). В связи с этим в 1997 году была разработана, аттестована и введена в действие методика измерения, изложенная в РД 52.44.593-97 «Методические указания. Определение массовой концентрации тяжёлых металлов в аэрозолях воздуха. Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии с беспламенной атомизацией».

Необходимость пересмотра РД 52.44.593–97 связана с появлением измерительных приборов нового поколения и новых требований к качеству измерений.

В качестве средства измерения массовой концентрации тяжёлых металлов в пробе атмосферного воздуха введен в методику измерений современный отечественный атомно-абсорбционный спектрометр с

электротермической атомизацией и автоматической коррекцией фона «КВАНТ-Z.ЭТА». Управление работой спектрометра, отображение, обработку и хранение информации осуществляет персональный компьютер.

При пересмотре РД учтены требования нормативно-правовых документов в области обеспечения единства измерений.

Методика измерений предполагает применение и других атомно-абсорбционных спектрометров с беспламенной атомизацией.

Получение в фоновых районах достоверных данных обеспечивается точным выполнением требований настоящего руководящего документа, регламентирующего отбор проб атмосферного воздуха и измерение тяжёлых металлов в них.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии с беспламенной атомизацией

Дата введения–2016–07–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ (РД) устанавливает методику измерений массовой концентрации тяжелых металлов свинца (Pb), кадмия (Cd), меди (Cu), никеля (Ni) и цинка (Zn) (далее – компоненты) в пробах атмосферного воздуха, отобранных на фильтр из фильтроткани ФПА – 15–2,0, методом атомно-абсорбционным спектрометрии с беспламенной атомизацией и автоматической коррекцией неселективного поглощения.

1.2 Диапазоны измеряемых массовых концентраций ограничены значениями, представленными в таблице 1.

1.3 Настоящий РД распространяется на особо охраняемые природные территории (ООПТ), на которых расположены станции комплексного фонового мониторинга сети Росгидромета, распространяется на другие территории Российской Федерации, где концентрации тяжелых металлов в атмосферном воздухе изменяются во времени в диапазонах, представленных в таблице 1.

1.4 Настоящий РД предназначен для применения на государственной наблюдательной сети станций комплексного фонового мониторинга по

РД 52.04.186 (часть III, разделы 1, 2.1, 2.2, 3.1), работающей в рамках положения [1].

Примечание – В настоящем РД применены термины и определения по ГОСТ Р 52361–2005.

2 Нормативные ссылки

В настоящем РД использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 52361–2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

ГОСТ Р ИСО 12884–2007 Воздух атмосферный. Определение общего содержания полициклических ароматических углеводородов (в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц). Отбор проб на фильтр и сорбент с последующим анализом методом хромато-масс-спектрометрии

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

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.009–83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 17.2.4.02–81 Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ

МИ 1317–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров

МИ 2881–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

РД 52.18.5.–2012 Перечень нормативных документов (по состоянию на 01.08.2012)

ПМГ 96–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления

ГН 2.1.6.1338-03 Гигиенические нормативы Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест

ПНД Ф 12.13.1-03 Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения)

ПОТ Р М-016-2001. РД 153.34.0-03.150-00 Межотраслевые правила по охране труда (правила безопасности) при эксплуатации электроустановок

РМГ 60–2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

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

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

РД 52.04.186-89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы.

Примечания

1 Ссылки на остальные документы приведены в разделах 4 и А.3 (приложения А).

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

- национальных стандартов – в официальной системе общего пользования – на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты»;
- информативных документов Росгидромета – по РД 52.12.5 и дополнений к нему – ежегодно издаваемых информационных указателей документов (ИУНД).

3 Требования к показателям точности измерений

Относительная суммарная погрешность измерений массовой концентрации определяемых веществ в атмосферном воздухе, согласно ГОСТ 17.2.4.02 для диапазона от 0,8 до 10 предельно допустимых концентраций (ПДК) не должна превышать ±25%, для диапазона ниже 0,8 ПДК погрешность не нормирована.

Погрешность измерений концентрации свинца, кадмия, меди, никеля и цинка во всем диапазоне определяемых значений соответствует приписанным характеристикам, приведенным в таблицах 1. Пределы повторяемости и воспроизводимости приведены в таблице 2.

Диапазон измеряемых массовых концентраций тяжелых металлов на один, два и более порядков ниже ПДК, представленных в таблице 3.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – повторяемости, воспроизводимости, точности

Наименование определяемого компонента	Диапазон имерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, мг/м^3	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, мг/м^3	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике) $\pm \Delta$, мг/м^3
Свинец	От $0{,}1\cdot10^{-6}$ до $20\cdot10^{-6}$ включ.	0,07·С	0,09·С	0,21·С
Кадмий	От $0{,}04\cdot10^{-6}$ до $5\cdot10^{-6}$ включ.	0,07·С	0,10·С	0,24·С
Медь	От $0{,}3\cdot10^{-6}$ до $30\cdot10^{-6}$ включ.	0,06·С	0,10·С	0,20·С
Никель	От $0{,}1\cdot10^{-6}$ до $5\cdot10^{-6}$ включ.	0,07·С	0,10·С	0,24·С
Цинк	От $10\cdot10^{-6}$ до $50\cdot10^{-6}$ включ.	0,04·С	0,09·С	0,19·С
*Показатель воспроизводимости установлен на основе исследований в пяти лабораториях.				

П р и м е ч а н и е – С – измеренная массовая концентрация компонента в атмосферном воздухе, 10^{-6} мг/м^3

Т а б л и ц а 2 – Диапазоны измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – пределов повторяемости, воспроизводимости

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений мг/м^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений, r, мг/м^3	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений, R, мг/м^3
Свинец	От $0{,}1\cdot10^{-6}$ до $20\cdot10^{-6}$ включ.	0,19·С	0,25·С
Кадмий	От $0{,}04\cdot10^{-6}$ до $5\cdot10^{-6}$ включ.	0,19·С	0,28С
Медь	От $0{,}3\cdot10^{-6}$ до $30\cdot10^{-6}$ включ.	0,17·С	0,28·С
Никель	От $0{,}1\cdot10^{-6}$ до $5\cdot10^{-6}$ включ.	0,28·С	0,28·С
Цинк	От $10\cdot10^{-6}$ до $50\cdot10^{-6}$ включ.	0,11·С	0,25·С

Т а б л и ц а 3 – Предельно допустимые концентрации тяжёлых металлов в атмосферном воздухе по ГН 2.1.6.1338 и [2]

Наименование компонента	Свинец	Кадмий	Медь	Никель	Цинк
Предельно допустимая концентрация, мг/м^3	$300\cdot10^{-6}$	$300\cdot10^{-6}$	$2000\cdot10^{-6}$	$1000\cdot10^{-6}$	$50000\cdot10^{-6}$

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства и материалы:

- атомно-абсорбционный спектрометр (ААС) с электротермической атомизацией, автоматической коррекцией фона «КВАНТ-Z.ЭТА-1» по ТУ 44-34-009-00206269-01, поверенный по методике поверки ГКНЖ. 09.000МП;

- электроаспиратор – фильтрующая установка с расходом воздуха до 40 $м^3$/ч по ТУ 25-11-1660-85, аналог описан в ГОСТ Р ИСО 12884-2007 (раздел 7);

- газовый счетчик ВК – G 25, расход $Q_{ном.}$ = 25 $м^3$/ч, $Q_{макс.}$ = 40 $м^3$/ч, российский сертификат № 30261 Государственного реестра средств измерений под № 36707-08 с пределами погрешности измерения:

а) в диапазоне расходов от $Q_{мин.}$ до 0,1 $Q_{ном.}$ включ. – ±3 %;

б) в диапазоне расходов от 0,1 $Q_{ном.}$ до $Q_{макс.}$ включ. – ±1,5 %;

- барометр-анероид типа М-67 по ТУ 2504-1797- 75;

- гигрометр психрометрический типа ВИТ-2 по ТУ 25-11.1645-84 российский сертификат Государственного реестра средств измерений под № 9364-08 с пределами погрешности измерения относительной влажности воздуха в помещении ±(5-7) %;

- дозаторы пипеточные со сменными наконечниками (Ленпипет) класса 2 точности типа ДПВ с объёмом дозирования в диапазоне от 0,5 до 10 мкл с погрешностью ±(10,0…2,5) %, от 5,0 до 50 мкл с погрешностью ±(5,0…2,0) %, от 40 до 200 мкл с погрешностью ±(2,0…1,5)% и от 200 до 1000 мкл с погрешностью ±(1,5…1,0) % по ТУ 9452-001-3318998-2007;

- колбы мерные исполнения класса 1 точности, вместимостью 500 $см^3$ по ГОСТ 1770-74;

- пробирки мерные исполнения класса 2 точности, вместимостью 10 $см^3$ по ГОСТ 1770–74;

- цилиндр мерный исполнения класса 2 точности, вместимостью 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770-74;

- баллон с аргоном по ГОСТ 10157-79;

- редуктор кислородный БКО-50-4 по ТУ 3645–012–52205332–2012;

- прибор для получения особо чистой воды типа «Водолей» по ТУ 2.115.000.000, сертификат № 020010166 Государственного реестра средств измерений;

- печь муфельная ПМ-10 класса 1 ГОСТ 27 570.0–87;

- электроплитка с закрытой спиралью типа ЭПШ 1-0,8/220;

- шкаф сушильный лабораторный типа CNOL по ТУ 16-681.032;

- аквадистиллятор АДЭ–4 СЗМО по ТУ 9452–030–07514018–2004;

- эппендорфы фирмы Costar (Германия) на 2 мл каталожный № 9589;

- воронки стеклянные диаметром 50 мм по ГОСТ 23932-79;

- бутылки полиэтиленовые вместимостью 500 $см^3$ по ТУ 6-19-110-78;

- тигли фарфоровые, вместимостью 8 $см^3$, высокие, артикул 50920;

- пинцет пластмассовый фирмы «KNIPEX»;

- ножницы;

- кислота азотная, особой чистоты по ГОСТ 701-89;

- стандартные образцы состава водных растворов солей ионов металлов, концентрации (1±0,05) $г/дм^3$: ГСО 7012-93 (свинец), ГСО 6690-93 (кадмий), ГСО 7836-2000 (медь), ГСО 8001-93 (никель), ГСО 8053-94 (цинк) (далее ГСО);

- фильтры АФА-ХА-20 по ТУ 951892-89;

- фильтроткань ФПА–15–2,0 по ТУ 6-16 – 2334–79;

- калька бумажная, рулонная;

- бумажные пакеты;

- асбест листовой по ТУ 6-09-4010-75.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды, вспомогательного оборудования и реактивов, в том числе импортных, с характеристиками и квалификацией не хуже, чем у приведенных в разделе 4.

5 Метод измерений

Метод измерения массовых концентраций тяжелых металлов в атмосферном воздухе на 2-3 порядка ниже ПДК основан на том, что тяжелые металлы существуют в атмосфере в составе субмикронных аэрозолей (от сотых долей до нескольких единиц микрона), улавливаемых фильтрами, изготовленными из фильтроткани ФПА–15–2,0 с эффективностью до 90% при прокачке через него воздуха. Фильтры с осажденными аэрозолями поддаются полному разложению и переведению в раствор, что позволяет выполнить количественное измерение компонента высокочувствительным аналитическим методом.

Исходя из перечисленных положений, метод измерения массовой концентрации тяжелых металлов в атмосферном воздухе включает выполнение следующих процедур:

- осаждение измеряемого компонента из фиксируемого объема воздуха на фильтре в фоновом районе по разделу 9;

- термическое озоление экспонированного фильтра и разложение зольного остатка разбавленной азотной кислотой по разделу 10;

- измерение массовой концентрации компонента в растворе на ААС «КВАНТ-Z.ЭТА–1» (далее ААС) по разделу 11;

- расчет массовой концентрации компонента в атмосферном воздухе в месте отбора пробы по разделу 12.

6 Требования безопасности и охраны окружающей среды

6.1 Безопасность труда при измерении массовой концентрации тяжелых металлов в пробах аэрозолей воздуха обеспечивается выполнением правил по безопасности труда: при производстве наблюдений и лабораторных работ на сети Росгидромета [3], при эксплуатации электроустановок в соответствии с ПОТ Р М-016 и РД 153.34.0-03.150-00, при работе с электрическими установками, рассчитанными на напряжение 220/380 В в соответствии с ГОСТ Р 12.1.019.

6.2 Оператор должен выполнять требования пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004 и с оснащением средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6.3 Оператор должен пройти инструктаж по технике безопасности при работе в химической лаборатории в соответствии с ПНД Ф 12.13.1, соблюдать правила, указанные в инструкции по эксплуатации ААС.

6.4 Мероприятия по обеспечению охраны окружающей среды от загрязнения сводятся к утилизации отходов, образующихся при подготовке и проведении измерений проб по данной методике измерений. Отходами являются растворы тяжелых металлов в 1%-ной азотной кислоте с концентрацией металлов на уровне ПДК для поверхностных вод. Утилизация остатков проб проводится путем их 10-кратного разбавления водопроводной водой и слива в канализацию одновременно с потоком водопроводной воды.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке результатов допускают инженеров или техников, имеющих образование химика–аналитика, навыки работы в лаборатории количественного химического анализа и работы на атомно-абсорбционных спектрометрах, владеющих компьютерной техни-

кой, ознакомленных с техникой безопасности при работе в химической лаборатории, оснащенной ААС. К практической работе допускают оператора, прошедшего обучение работы на ААС и уложившегося в процессе тренировки в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

8 Требования к условиям выполнения измерений

8.1 При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, ^{0}С …….. 20±10;
- атмосферное давление кПа (мм рт.ст.), от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);
- относительная влажность воздуха при температуре 25^{0}С, %……..от 30 до 80;
- напряжение в сети электрического питания, В……220±10;
- частота переменного тока в сети электрического питания, Гц.50±1.

8.2 Концентрации загрязняющих примесей в окружающем воздухе должны находиться в пределах санитарных норм, регламентированных ГОСТ 12.1.005.

9 Требования к отбору и хранению проб

9.1 Отбор проб атмосферного воздуха для оценки значения среднесуточной концентрации тяжелых металлов в атмосферном воздухе осуществляют принудительной вентиляцией воздуха (в течение суток) через фильтр электроаспиратором, обеспечивающим расход воздуха до 40 м^3/ч (пример устройства дан в РД 52.04.186, часть III, подраздел 3.1). Объем пробы воздуха измеряют газовым счетчиком ВК–G 25 с погрешностью по паспорту ±1,5%. Проскок атмосферных аэрозолей, содержащих тяжелые

металлы, через фильтр не превышает 10% при линейной скорости потока воздуха 1,7 м/с [4].

9.2 Электроаспиратор устанавливают на открытой площадке наблюдательного полигона. Фильтродержатель помещают на высоте от 1,7 до 2,0 м от подстилающей поверхности, ориентировано горизонтально вверх и снабжают защитой от атмосферных осадков.

9.3 Фильтр вырезают из фильтроткани ФПА–15–2,0 соответственно форме и размеру фильтродержателя, накрывают с двух сторон бумажной калькой, помещают в бумажный пакет и хранят в лабораторном помещении до экспонирования.

9.4 Подготовку электроаспиратора к работе проводят следующим образом:

- фильтродержатель переносят в помещение, снимают защиту от осадков и прижимное устройство;

- вынимают пинцетом подготовленный к работе фильтр из пакета, освобождают от бумажной кальки, накладывают на сетку фильтродержателя марлевой основой вниз и закрепляют прижимным устройством;

- готовый к работе фильтродержатель возвращают на его место в электроаспираторе.

9.5 Объем пробы воздуха, обеспечивающий накопление достаточной для анализа массы атмосферного аэрозоля, устанавливают в ходе рекогносцировочных измерений (проводят перед началом сетевых измерений), корректируют в соответствии с пределом обнаружения определяемых металлов для ААС, на котором проводят измерение. Объем пробы воздуха для суточной пробы на ООПТ может варьировать от 250 $м^3$ до 1000 $м^3$.

9.6 После завершения отбора пробы воздуха процедуры по 9.4 выполняют в обратном порядке. Новый фильтр заправляют в фильтродержатель и помещают в электроаспиратор для следующего пробоотбора.

9.7 Экспонированный фильтр упаковывают по 9.3, на бумажном па-

кете записывают название места и дату отбора пробы. Пробы накапливают на станции наблюдения за месячный период. Месячную партию вместе с тремя холостыми фильтрами снабжают сопроводительной ведомостью (в произвольной форме), где фиксируют место, дату и время отбора каждой пробы, объем отобранного воздуха, и передают в аналитическую лабораторию для установления концентрации тяжелых металлов в атмосферном воздухе.

9.8 Анализ проб атмосферного воздуха на определение массовой концентрации тяжелых металлов аналитическая лаборатория выполняет в течение месяца после их поступления.

Разрешается хранение проб воздуха до трех лет в условиях по разделу 8, в ненарушенной упаковке и с защитой от комнатной пыли.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Подготовка к выполнению измерений массовой концентрации свинца, кадмия, меди никеля и цинка в пробах атмосферного воздуха включает приготовление растворов, регламентированных настоящим РД, подготовку фильтров с осажденными атмосферными аэрозолями к анализу, подготовку ААС к выполнению измерений.

10.2 Приготовление растворов, регламентированных настоящим РД, в том числе градуировочных растворов (далее ГР) выполняют в соответствии с приложением А.

10.3 Подготовку проб атмосферного воздуха к анализу проводят следующим образом. От экспонированного фильтра, покрытого калькой, чистыми (обработанными спиртом) ножницами по трафарету отделяют 0,25 часть его площади (при суточном объеме воздуха 1000 $м^3$). Пинцетом с отделённого сектора удаляют кальку и марлевую основу, и фильтр помещают в тигель. Тигель ставят в холодную муфельную печь, включают в электросеть и на терморегуляторе муфельной печи задают верхний

уровень температуры 400°С. При этой температуре выдерживают пробы в течение 4–6 ч (до исчезновения черной массы углерода). Тигель извлекают из муфельной печи, остывший зольный остаток в тигле смачивают 1,0 $см^3$ раствора азотной кислоты 1:1, выпаривают кислоту на электроплитке, покрытой асбестом, до влажных солей. Выпаренные пробы заливают 10,0 $см^3$ 1%-й азотной кислоты, обмывая при этом стенки тиглей, тщательно перемешивают, и раствор переносят в пробирку вместимостью 10,0 $см^3$, доводя объем раствора до метки. Пробирки плотно закрывают притертыми пробками и маркируют с указанием места и даты отбора пробы.

Максимальные потери массы компонента при озолении проб при температуре 400°С (установлено экспериментально) составляют 20% для свинца и 30% для кадмия. Потерь массы меди, никеля и цинка не установлено. При переведении зольного остатка пробы в раствор неконтролируемые потери массы для всех измеряемых компонентов составляют не более 10%. Общий коэффициент «К», учитывающий неконтролируемые потери массы компонента при отборе пробы атмосферного воздуха и подготовке к анализу, составляет: 1,25 для свинца, 1,35 для кадмия, 1,15 для меди, никеля и цинка.

При разложении экспонированных фильтров в каждую партию включают один неэкспонированный фильтр (холостой опыт).

10.4 Подготовка ААС или аналогичного спектрометра к работе включает следующие операции:

- установку лампы на определяемый компонент;

- включение в электрическую сеть ААС, включение управляющего компьютера;

- установку графитовой печи в атомизатор;

- активизацию специализированной программы «Квант-Z» в компьютере;

- проверку наличия в памяти компьютера «калибровки» на измеряе-

мый компонент.

Перечисленные операции для ААС выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации [5] (раздел 3, пункты 3.1, 3.3, 3.4, 3.5).

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Порядок выполнения измерений включает определение в помещении лаборатории условий измерений по разделу 8 (температуры, относительной влажности, давления воздуха, напряжения в сети электрического питания), настройку ААС, уточнение или создание калибровки, технологию выполнения измерений. Все перечисленные операции выполняют согласно руководству по эксплуатации ААС [5] (раздел 4) и методическим рекомендациям [6] в порядке, приведенном в 11.2–11.15.

11.2 Выполняют операции по 10.4 по подготовке ААС к работе, открывают баллон с аргоном, включают систему охлаждения атомизатора и сильноточное сетевое питание. По зажиганию зеленых индикаторов в нижнем правом углу экрана определяют наличие в системе воды, газа и подачу высокого напряжения.

11.3 Проводят точную подстройку монохроматора на максимум интенсивности излучения спектральной линии и юстируют спектральную лампу. В случае необходимости корректируют усиление фотоэлемента по длине шнура, отображенного в нижней части экрана монитора, до показания 100±10.

11.4 В программе «Квант-Z» открывают окно «Методики», в списке металлов выделяют измеряемый компонент, загружают программу его измерения (ширину щели, длину волны, усиление фотоэлемента, программу нагрева печи).

11.5 Открывают окно «Калибровки/Выбрать», в списке калибровок данного компонента выделяют одну из существующих калибровок и загружают её.

11.6 Командой «Калибровки/Уточнить» открывают окно «Уточнение калибровки». Выполняют с двукратной повторяемостью измерение градуировочного раствора ГР, массовая концентрация которого лежит в области загруженной калибровки данного компонента и отображенной на экране дисплея. Концентрацию ГР выбирают по таблице А.1 (приложение А) в графе – «Массовая концентрация компонента в АР».

Программа «Квант-Z» автоматически вычисляет показатель уточнения калибровки «А». Уточненная калибровка допустима, если $0,7<A<1,3$, и командой «Продолжить» уточненную калибровку переводят в окно «Измерение». Если показатель «А» выходит за указанные пределы, выбирают другую калибровку из имеющихся, или создают новую калибровку.

11.7 Для создания новой калибровки из ГСО определяемого компонента готовят три ГР в диапазоне концентраций от 1 до 50 мкг/дм^3 для свинца и меди, от 0,1 до 2,0 мкг/дм^3 для кадмия, от 5 до 200 мкг/дм^3 для никеля и от 100 до 500 мкг/дм^3 для цинка по приложению А.

11.8 Командой «Калибровки/Создать» открывают окно «Создание калибровки» и командой «Добавить» вписывают концентрации градуировочных растворов, а также заполняют все соответствующие поля окна согласно руководству по эксплуатации [5].

11.9 Выделяя на экране строки каждой концентрации ГР, вводя дозатором пипеточным в атомизатор заданный объем (обычно $5 \cdot 10^{-6}$ дм^3 каждого ГР, производят двукратное его измерение. По мере проведения измерений в правой верхней части окна отображается автоматически рассчитанная по полученным данным градуировочная зависимость со значением погрешности калибровки (приемлемо не более 5%). После окончания измерений всех ГР, вводят название градуировочной зависимости и сохраняют её.

11.10 Измерение массовой концентрации определяемого компонента в растворе пробы атмосферного воздуха проводят на подготовленном и

настроенном на измерение ААС по 10.4 и 11.1–11.15.

11.11 После уточнения калибровки и выполнения команды «Продолжить» в верхней части экрана появляется кнопка «Измерение», которой вызывают на экран монитора окно «Измерения».

11.12 В поле «Новый образец» вписывают данные об измеряемом образце и его объеме, кнопкой «Добавить» переносят запись в таблицу отображения результатов измерения.

11.13 Выделяют в таблице результатов образец, подлежащий измерению, дозатором пипеточным вносят указанный в окне «Измерения» объем образца в атомизатор и нажимают кнопку «Измерить» в правом нижнем углу экрана.

11.14 После окончания процесса измерения, включающего стадии «Пиролиз 1», «Пиролиз 2», «Атомизацию» и «Охлаждение», автоматически рассчитывается измеренная массовая концентрация компонента в растворе в микрограммах на кубический дециметр. Один образец подлежит двукратному измерению. Автоматически рассчитывается среднее значение концентрации и относительное среднеквадратическое отклонение в процентах. Данные отображаются в таблице результатов измерений.

11.15 Командой «Сохранить» полученные результаты сохраняют на жестком диске компьютера. Протокол результатов измерений по форме окна «Измерения» создают нажатием кнопки «Печатать». Печатный протокол результатов измерений, выполненных за время действия программы «Квант-Z» сохраняют в архиве в течение пяти лет.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Среднесуточную массовую концентрацию определяемого компонента в воздухе в пункте его отбора на ООПТ $C_{возд.}$(C_{Pb}, C_{Cd}, C_{Cu}, C_{Ni}, $C_{Z\,n}$), мг/м^3 рассчитывают по формулам (1) и (2)

$$C_{возд} = \frac{4 \cdot C_0 \cdot V_{пробы} \cdot 10^{-3}}{V_0} \cdot K, \quad (1)$$

$$V_o = \frac{V_{t,p} \cdot 273 \cdot P}{(273 + t^o) \cdot 760}, \quad (2)$$

где 4 – коэффициент перехода к полному фильтру (в случае анализа 0,25 части фильтра);

C_0 – среднее арифметическое значение из двух определений массовой концентрации компонента в растворе пробы за вычетом результата холостого опыта, мкг/дм^3;

$V_{пробы}$ – объем раствора пробы, равный 0,01 дм^3;

10^{-3} – переводной множитель мкг в мг;

V_o – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, м^3;

$V_{t,p}$ – объем пробы воздуха, измеренный газовым счетчиком, м^3;

К – коэффициент неконтролируемых потерь (1,25 для свинца, 1,35 для кадмия, 1,15 для меди, никеля и цинка), безразмерная величина, установлен экспериментально в процессе разработки методики с использованием смесей аттестованных, приготовленных по приложению А;

Р – среднее атмосферное давление за время отборы пробы воздуха, мм рт.ст.;

t^o – средняя температура воздуха за период отбора пробы, ºС.

Значения рассчитанной массовой концентрации компонента в воздухе на станции наблюдения заносят в журнал регистрации результатов определений по форме, приведенной в приложении Б.

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результаты измерений массовой концентрации определяемых компонентов в атмосферном воздухе на ООПТ в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде

$$C_{возд.} \pm \Delta \text{ при } P = 0,95, \quad (3)$$

где $C_{возд.}$ – результат измерений массовой концентрации определяемого компонента в воздухе в пункте наблюдения, рассчитанная по формуле (1), мг/м^3;

± Δ – значение характеристики погрешности методики измерений, соответствующее результату измерений (показатель точности), мг/м^3, при P=0,95, приведен в таблице 1.

13.2 Числовое значения результата измерений должно оканчиваться цифрой того же порядка, что и значение характеристики погрешности измерений.

14 Контроль точности результатов измерений

14.1 Показатели точности, правильности прецизионности результатов измерений массовой концентрации тяжелых металлов в атмосферном воздухе определяют погрешности, возникающие на стадии отбора проб воздуха, подготовки их к измерению и на стадии определения массовой концентрации компонентов в растворах проб атмосферного воздуха. Погрешности, возникающие на стадиях отбора проб и их подготовки к анализу, учитывают общим коэффициентом неконтролируемых потерь массы определяемых компонентов «К» по 12.1.

14.2 Контроль характеристик погрешности измерения массовой концентрации компонентов в растворах проб атмосферного воздуха проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1 (точность, основные положения и определения), ГОСТ Р ИСО 5725-6 (использование значений точности на практике), МИ 2881 (проверка приемлемости результатов анализа), РМГ 60 (приготовление аттестованных смесей), РМГ 76 (внутренний контроль), ПМГ 96 (формы представления результатов).

14.3 Контроль характеристик погрешности методики измерений включает оперативный (внутренний) контроль показателей повторяемости (сходимости), воспроизводимости (прецизионности) и точности ре-

зультатов измерения массовой концентрации компонентов в растворах проб атмосферного воздуха. Внутренний контроль характеристик погрешности методики измерений проводит ведущий инженер, программу контроля и контрольные образцы готовит главный специалист лаборатории.

14.4 Образцами для проведения контроля характеристик погрешности методики измерений являются:

- для показателя повторяемости – растворы сетевых экспонированных фильтров;
- для показателя воспроизводимости – растворы равных по площади частей одного экспонированного фильтра (один фильтр делят на четыре равных сектора);
- для показателя точности – растворы аттестованных смесей, приготовленных по приложению А.

Анализ контрольных образцов выполняют по настоящему РД.

14.5 Оценивают качество измерений по результатам сравнения значений показателей повторяемости, воспроизводимости и точности, полученных из массива контрольных измерений, с пределами этих характеристик, представленных в таблице 1 для точности и в таблице 2 для повторяемости и воспроизводимости методики измерений. Сравниваемые характеристики выражают в процентах по соотношению

$$X_{процент} = \frac{X_{абсолют.}}{0{,}01 \cdot C}, \quad (4)$$

где $X_{процент}$ и $X_{абсолют}$ – значения показателей повторяемости, воспроизводимости или точности методики измерения, выраженные соответственно в % и мг/м^3;

С – измеренная массовая концентрация компонента в атмосферном воздухе, рассчитанная по (1) для контрольного образца, мг/м^3.

14.6 Оценку значения показателя повторяемости для каждого опре-

деляемого компонента по методике измерений проводят в ходе рабочих измерений массовой концентрации компонентов в растворах сетевых проб путём измерения по 11.13 и 11.14 каждой 10-й рабочей пробы с двукратной повторяемостью. В таком случае программа «Квант-Z» в окне монитора в таблице результатов показывает стандартное среднеквадратическое отклонение результатов двукратного измерения концентрации в процентах (ОСКО).

14.7 Показатель повторяемости методики измерений массовой концентрации компонентов в атмосферном воздухе считается удовлетворительным, если выполняется условие

$$\sigma_{r.} < r_{предел} \quad , \qquad (4)$$

где $\sigma_{r.}$ и $r_{предел}$ – значение показателя повторяемости для каждого определяемого компонента по методике измерений соответственно измеренное (ОСКО) и предельное, переведенное в проценты по соотношению 4.

4.8 Оценку значения показателя воспроизводимости для каждого определяемого компонента по методике измерений проводят по результатам анализов по разделам 10-й и 11-й трех равных частей (четвертей) рабочей пробы, выполненных с интервалом в семь дней. По результатам измерений по РМГ 61 рассчитывают показатель воспроизводимости.

14.9 Показатель воспроизводимости результатов измерений определяемых компонентов по методике измерений считается удовлетворительным, если выполняется условие

$$\sigma_{R.} < R_{предел}, \qquad (5)$$

где – σ_R и $R_{предел}$ – значения показателя воспроизводимости измеренных массовых концентраций определяемых компонентов в пробах атмосферного воздуха соответственно измеренный и предельный (таблица 2), мг/м^3.

Показатель воспроизводимости контролируют один раз в полгода.

14.10 Оценку значения показателя точности для каждого определяе-

мого компонента по методике измерений проводят по результатам определения по разделам 10-й и 11-й массовой концентрации компонента в растворах образцов аттестованной смеси (фильтры с нанесенным раствором компонента). Для расчета показателя точности по РМГ 61 готовят по приложению А пять экземпляров одной аттестованной смеси, концентрация раствора которой соответствует области измерений ААС. По результатам измерений по РМГ 61 рассчитывают значение показателя точности

14.11 Показатель точности результатов измерений определяемых компонентов по методике измерений считается удовлетворительным, если выполняется условие

$$\Delta_{изм} < \Delta_{предел}, \quad (6)$$

где $\Delta_{изм}$ и $\Delta_{предел}$ – показатели точности значений измеренных массовых концентраций определяемых компонентов в пробах атмосферного воздуха соответственно измеренный и предельный (таблица 1), мг/м^3.

Показатель точности методики измерений контролируют один раз в год.

15 Нормы затрат рабочего времени на выполнение измерений

Расчет затрат рабочего времени проведен при определении одного микроэлемента в 12 пробах и представлен в таблице 4.

Т а б л и ц а 4 – Затраты рабочего времени на анализ 12 проб

Наименование операции	Расход времени, ч
1 Приготовление растворов	1,0
2 Разложение проб и переведение в раствор	7,0
3 Подготовка ААС к выполнению измерений	2,0
4 Создание новой калибровки	1,0
5 Измерение проб	4,0
6 Вычисление результатов	0,5
7 Мытье посуды	1,0
8 Контроль качества	1,0
Всего	17,5

При измерении в пробе двух компонентов затраты времени на проведение анализа увеличиваются по пунктам 1,3, 4, 5, 6, 8 (таблица 4) в два раза.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Методика приготовления аттестованных растворов свинца, кадмия, меди, никеля и цинка и аттестованных смесей, для оценки показателей качества (характеристик погрешности) методики измерений

А.1 Назначение и область применения методики

Методика устанавливает процедуры приготовления аттестованных растворов (АР) свинца (Pb), кадмия (Cd), меди (Cu), никеля (Ni) и цинка(Zn) (далее – компоненты). АР предназначены для построения градуировочных характеристик атомно-абсорбционного спектрометра (ААС) и приготовления аттестованных смесей (АС) для установления и контроля характеристик погрешности (воспроизводимости и точности) методики измерения массовой концентрации компонентов в атмосферном воздухе особо охраняемых природных территорий методом атомно-абсорбционной спектрометрии с беспламенной атомизацией. АС представляет собой фильтр АФА-ХА-20 с нанесенным на него заданным объёмом аттестованного раствора компонента.

А.2 Метрологические характеристики аттестованных растворов

Массовые концентрации компонентов в АР и их метрологические характеристики представлены в таблицах А.1 и А.2.

Т а б л и ц а А.1 – Массовые концентрации компонентов и погрешности аттестованных растворов, применяемых для построения градуировочных характеристик

Наименование компонента	Диапазон определяемых массовых концентраций, мкг/дм^3	Массовая концентрация компонента в АР, мкг/ дм^3	Погрешности АР, мкг/ дм^3 при P = 0,95
Свинец	От 1,0 до 50,0 включ.	10	± 0,67
		50	± 3,25
Кадмий	От 0,1 до 2,0 включ.	0,5	± 0,04
		1,0	± 0,07
Медь	От1,0 до 50,0 включ.	10	± 0,67
		50	± 3,25
Никель	От 5,0 до 200 включ.	10	± 0,67
		100	± 6,5
Цинк	От 10,0 до 1000 включ.	100	± 6,5
		500	± 30,5

Т а б л и ц а А.2 – Массовые концентрации компонентов и погрешности аттестованных растворов, применяемых для приготовления АС

Наименование компонента	Массовая концентрация компонента в АР, мкг/ дм^3	Погрешности АР, мкг/ дм^3 при P = 0,95
Свинец	2 500	± 150
	10 000	± 570
Кадмий	1 000	± 60
	2 500	± 150
Медь	2 500	± 150
	10 000	± 570
Никель	2 500	± 150
	10 000	± 570
Цинк	10 000	± 570
	1000 000	± 50 000

А.3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

При приготовлении АР свинца, кадмия, меди, никеля и цинка и АС применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование и реактивы:

- колбы мерные исполнения класса 1 точности, вместимостью 500 см^3 по ГОСТ 1770-74;

- цилиндр мерный исполнения класса 2 точности, вместимостью

1000 см^3 по ГОСТ 1770-74;

- стаканы исполнения класса 1 вместимостью 100, 400 см^3 по ГОСТ 23932–79;

- дозаторы пипеточные со сменными наконечниками (Ленпипет) класса 2 точности типа ДПВ с диапазонами объёмов дозирования от 0,5 до 10 мкл, от 5,0 до 50 мкл, от 40 до 200 мкл и от 200 до 1000 мкл по ТУ 9452 001-3318998-2007;

- аквадистиллятор АДЭ – 4 СЗМО по ТУ 9452–030–07514018–2004;

- прибор для получения особо чистой воды типа «Водолей» по ТУ 2.115.000.000, сертификат № 020010166 Государственного реестра средств измерений;

- эппиндорфы фирмы Costar (Германия) на 2 мл каталожный № 9589;

- вода особо чистая;

- кислота азотная, особой чистоты по ГОСТ 11125-84;

- стандартные образцы состава водных растворов ионов металлов концентрации (1±0,05) г/дм^3: ГСО 7012-93 (свинец), ГСО 6690-93 (кадмий), ГСО 7836-2000 (медь), ГСО 8001-93 (никель), ГСО 8053-94 (цинк) (далее ГСО);

- фильтры АФА-ХА-20 по ТУ 951892-89;

- бутылки полиэтиленовые вместимостью 500 см^3 по ТУ 6-19-110-78.

А.4 Процедура приготовления

А.4.1 Приготовление особо чистой воды

Для приготовления особо чистой воды бидистиллированную воду пропускают через очистительный патрон прибора «Водолей» в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. Хранят воду в полиэтиленовых бутылках.

А.4.2 Приготовление 1%-го раствора азотной кислоты

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ мерным цилиндром отбирают 450 $см^3$ особо чистой воды и дозатором пипеточным добавляют 5 $см^3$ кислоты азотной особой чистоты. Объём раствора доводят до метки особо чистой водой. Раствор хранят в колбе с пришлифованной пробкой.

А.4.3 Приготовление раствора азотной кислоты 1:1 по объёму

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ наливают 200 $см^3$ особо чистой воды, добавляют 250 $см^3$ кислоты азотной особой чистоты. Объём раствора доводят до метки особо чистой водой. Раствор хранят в колбе с пришлифованной пробкой.

А.4.4 Приготовление АР свинца, кадмия, меди, никеля и цинка

А.4.4.1 АР каждого компонента готовят индивидуально в эппендорфе в объёме, равном $1 \cdot 10^{-3}$ $дм^3$ (1000 мкл), последовательным разбавлением ГСО соответствующего компонента 1%-ым раствором азотной кислоты.

В чистый сухой эппендорф дозатором пипеточным, дозируют объём аликвоты 1%-й азотной кислоты и добавляют аликвоту исходного (разбавляемого раствора). Массовые концентрации компонента в исходных и аттестуемых растворах, объёмы аликвот, составляющих аттестуемые растворы, представлены в таблице А.3.

Для приготовления АР используют дозаторы пипеточные, соответствующие дозируемому объёму раствора. При переходе к новому исходному раствору меняют сменный наконечник.

Т а б л и ц а А.3 – Порядок последовательного разбавления ГСО в эппендорфах и объёмы составляющих аликвот на $1 \cdot 10^{-3}$ дм^3 аттестуемого раствора

Массовая концентрация компонента в исходном растворе, мкг/ дм^3	Показатель степени разбавления	Аликвоты составляющих АР		Массовая концентрация компонента в аттестуемом растворе, мкг/ дм^3
		Объём 1%-й азотной кислоты, 10^{-6}дм^3	Объём исходного раствора компонента, 10^{-6}дм^3	
1000 000 (ГСО)	100	990	10	10 000
10 000	4	750	250	2 500
10 000	10	900	100	1 000
10 000	20	950	50	500
1 000	10	900	100	100
1 000	20	950	50	50
1 000	100	990	10	10
100	100	990	10	1,0
100	200	995	5,0	0,5

А.4.4.2 При приготовлении АР определяемого компонента выполняют следующие процедуры:

- из таблиц А.1 и А.2 задают массовую концентрацию определяемого компонента в АР;

- устанавливают по данным таблицы А.3 массовые концентрации исходных растворов, число последовательных разбавлений, показатели разбавления, дозируемые объёмы аликвот исходного раствора и 1%-й азотной кислоты;

- соответственно числу последовательных разбавлений готовят сухие эппендорфы, дозируют в них дозатором пипеточным на 1000 мкл установленные в таблице А 3 объёмы аликвот раствора 1%-й азотной кислоты и соответствующим дозатором – объём аликвот исходных растворов.

Пример – приготовления из ГСО аттестованного раствора с массовой концентрацией свинца 10 мкг/дм^3, 1 10^{-6}дм^3 = 1 мкл.

Раствор № 1. Массовая концентрация свинца 10000 мкг/дм^3. В чистый сухой эппендорф дозатором пипеточным на 1000 мкл дозируют 990·мкл 1%-й азотной кислоты, вскрывают ампулу ГСО раствора ионов свинца и дозатором пипеточным на 10 мкл добавляют 10·мкл раствора ГСО.

Раствор № 2. Массовая концентрация свинца 1000 мкг/дм^3. В чистый сухой эппендорф дозатором пипеточным на 1000 мкл дозируют 900·мкл 1%-й азотной кислоты и дозатором пипеточным на 100 мкл добавляют 100·мкл раствора № 1.

Раствор № 3. Массовая концентрация свинца 10 мкг/дм^3. В чистый сухой эппендорф дозатором пипеточным на 1000 мкл дозируют 990·мкл 1%-й азотной кислоты и дозатором пипеточным на 10 мкл добавляют 10 мкл раствора № 2.

А.4.4.3 После приготовления каждого раствора эппендорф плотно закрывают, перемешивают раствор встряхиванием и эппендорф маркируют (символ металла, концентрация, дата приготовления). Аттестованные растворы с концентрацией от 10000 до 100 мкг/дм^3 хранят до одного месяца при комнатной температуре, в закрытом пластиковом контейнере с ячейками для вертикального положения эппендорфов. Растворы с концентрацией от 0,5 до 50 мкг/дм^3 готовят в день их использования.

А.4.5 Приготовление АС свинца, кадмия, меди, никеля и цинка

А.4.5.1 АС каждого компонента готовят индивидуально.

А.4.5.2 Для приготовления АС чистый химический стакан вместимостью 100 см^3 помещают на стол отверстием вверх, фильтр АФА-ХА-20 освобождают от упаковки и накладывают на стакан рабочей поверхностью вверх. На рабочую поверхность фильтра дозатором пипеточным равномерно раскапывают аттестованный раствор. Стаканом вместимостью 400 см^2 в положении дном вверх накрывают стакан с фильтром и высушивают при комнатной температуре. Высушенный фильтр помещают в его заводскую упаковку и в маркированный пакет из кальки. Хранят АС до анализа в полиэтиленовом пакете в течение недели.

А.4.5.3 Массовую концентрацию исходного раствора для нанесения на фильтр выбирают по таблице А.4, исходя из массовой концентрации компонента в растворе АС. В таблице А.4 даны массовые концентрации исходных растворов компонентов, объёмы наносимых аликвот растворов, массовые концентрации компонентов в растворах АС и погрешность растворов АС в расчете переведения АС в 10 см^3 раствора. Массовые концентрации компонентов в растворах АС соответствуют диапазону измерений компонента на ААС. Исходный аттестованный раствор готовят заранее по А.4.4.3 и А.4.4.3.

Т а б л и ц а А.4 – Массовые концентрации исходных растворов, объёмы аликвот растворов, массовые концентрации компонентов в растворах АС и погрешность растворов АС

Компоненты	Массовая концентрация компонента в исходном растворе, 10^3 мкг/дм^3	Объем аликвоты исходного раствора, 10^{-6}дм^3	Массовая концентрация компонента в растворе АС, мкг/дм^3	Погрешность раствора АС, мкг/дм^3 при P = 0,95
Свинец	2,5	100	2,5	± 0,16
	10	125	12,5	± 0,74
	10	250	25,0	± 1,45
Кадмий	1,0	50	0,5	± 0,031
	1,0	100	1,0	± 0,07
	1,0	200	2,0	± 0,12
Медь	2,5	100	2,5	± 0,16
	10	125	12,5	± 0,74
	10	250	25,0	± 1,45
Никель	2,5	100	2,5	± 0,16
	10	125	12,5	± 0,74
	10	250	25,0	± 1,45
Цинк	10	100	100	± 6,0
	10	300	300	± 17,4
	1000	5,0	500	± 35,3

П р и м е ч а н и е – Раствор АС в таблице А.4 – это АС (фильтр), переведенный в раствор по 10.3, подготовленный к измерению на ААС «КВАНТ-Z. ЭТА 1»

А.5 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов свинца, кадмия, меди, никеля и цинка и растворов аттестованных смесей

А.5.1 Метрологические характеристики АР и растворов АС свинца, кадмия, меди, никеля и цинка рассчитывают по 7.10 РМГ 60.

А.5.2 При расчете погрешности аттестуемого раствора учитывают погрешности:

- ГСО водных растворов ионов металлов (по паспорту ГСО);

- используемых для разбавления дозаторов пипеточных (по паспорту);

- погрешность массовой концентрации исходного раствора, исполь-

зованного для приготовления АС.

Погрешность концентрации ГСО для всех компонентов по паспорту составляет ±0,05 г/дм^3 или ±5%.

Погрешность дозаторов пипеточных зависит от объемов дозирования и для типа ДПВ составляет:

- для объёмов от 0,5 до 10 мкл – ±(10,0…2,5) %;
- для объёмов от 5 до 50 мкл – ±(5,0…2,0) %;
- для объёмов от 40 до 200 мкл – ±(2,0…1,5) %;
- для объёмов от 200 до 1000 мкл – ±(1,5…1,0) %.

При последовательном разбавлении для каждого раствора используют значения погрешностей из таблицы А.2.

А.5.3 При расчете погрешности раствора АС учитывают:

- погрешность исходного (наносимого на фильтр раствора);
- погрешность дозатора пипеточного, которым раствор наносят на фильтр;
- неконтролируемые потери компонента (при переведении фильтра в раствор) при расчете концентрации по 12.1.

А.6 Требования безопасности и охраны окружающей среды

А.6.1 По степени воздействия на организм человека вредные вещества, необходимые для приготовления аттестованных растворов и образцов для контроля относятся к третьему классу опасности по ГОСТ 12.1.007-76

А.6.2 Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны установлены по ГН 2.1.6.1338.

А.6.3 Исполнителя инструктируют о мерах предосторожности при работе с азотной кислотой и о соблюдении требований правил по технике безопасности [3].

А.7 Требования к маркировке и хранению

А.7.1 Маркировку эппендорфов с аттестованными растворами проводят с указанием наименования компонента, массовой концентрации компонента и даты приготовления.

А.7.2 Растворы аттестованных смесей хранят в соответствии с А.4.4.3, А.4.4.3 и А.4.5.2.

А.8 Требования к квалификации исполнителя

Аттестованные растворы и АС может готовить инженер, имеющий навыки работы в химической лаборатории.

Приложение Б

(обязательное)

Форма журнала регистрации результатов измерений массовой концентрации тяжелых металлов в атмосферном воздухе

Пункт отбора проб:

Исполнитель:

Дата измерения:

Исполнитель:

Номер пробы	Дата отбора пробы	Объем пробы, $м^3$	Массовая концентрация тяжелых металлов в воздухе, $мг/м^3$				
			Pb	**Cd**	**Cu**	**Zn**	**Ni**

Библиография

[1] Положение о государственном мониторинге состояния и загрязнения окружающей среды (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 06.06.2013 № 477, с изменением на 10 июля 2014 года, введенным в действие постановлением Правительства Российской Федерации от 10.07.2014 № 639)

[2] Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. - Л.: «Химия». Ленинградское отделение, 2004

[3] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. - Л.: Гидрометеоиздат, 1983 (с изменениями, утвержденными приказом Росгидромета от 30.12.2003 № 275)

[4] Петрянов И.В., Козлов В.И., Дружинин Э.А. Фильтрующие материалы ФП для анализа аэрозолей свободной атмосферы. //Москва. Труды Института прикладной геофизики.-1976. - Вып. 21: Атмосферные аэрозоли. С.3–8

[5] Спектрометр атомно-абсорбционный «КВАНТ-Z.ЭТА-1». Руководство по эксплуатации. ГКНЖ.09.00.000 РЭ. - НПФ «КОРТЭК» 2010

[6] Методические рекомендации по выполнению измерений массовых концентраций алюминия, бария, бериллия, ванадия, висмута, железа, кадмия, кобальта, кремния, лития, марганца, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, стронция, сурьмы, талия, теллура, титана, хрома, цинка в питьевых, природных и сточных водах на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-Z.ЭТА» с электротермической атомизацией. – М.: Научно-производственная фирма ООО «КОРТЭК», 2010

Ключевые слова: массовая концентрация, тяжелые металлы, атмосферный воздух, особо охраняемая природная территория, проба воздуха, методика измерений, метод атомно-абсорбционной спектрометрии с беспламенной атомизацией, внутренний контроль точности измерений

Лист регистрации изменений

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

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение «ТАЙФУН»
(ФГБУ «НПО «Тайфун»)
Россия, 249038, г. Обнинск Калужской обл., ул. Победы, 4
телефон.: (484) 397 15 40, факс: (484) 394 09 10, e-mail:gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений №18.12.593/01.00305–2011/2015

Методика измерений **Массовой концентрации тяжелых металлов в атмосферном воздухе,**
разработанная
Федеральным государственным бюджетным учреждением «Институт глобального климата и экологии Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды и Российской академии наук (ФГБУ «ИГКЭ Росгидромета и РАН»), Глебовская ул., д. 20 Б, г. Москва, 107258,
предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в
РД 52.44.593–2015 «Массовая концентрация тяжелых металлов в атмосферном воздухе. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии с беспламенной атомизацией»,
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 «Методики (методы) измерений»

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов экспериментальных исследований по разработке методики измерений.

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

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

Дата выдачи: 25.11.2015

Приложение к свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений
№ 18.12.593/01.00305—2011/2015

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.44.593–2015 «Массовая концентрация тяжелых металлов в атмосферном воздухе. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии с беспламенной атомизацией»,
соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в таблицах 1 и 2

Т а б л и ц а 1– Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – повторяемости, воспроизводимости, точности

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, мг/м^3	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, мг/м^3	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике при P=0,95) ±Δ, мг/м^3
Свинец	От 0,1·10^{-6} до 20·10^{-6} включ.	0,07·C	0,09·C	0,21·C
Кадмий	От 0,04·10^{-6} до 5·10^{-6} включ.	0,07·C	0,10·C	0,24·C
Медь	От 0,3·10^{-6} до 30·10^{-6} включ.	0,07·C	0,10·C	0,20·C
Никель	От 0,1·10^{-6} до 5·10^{-6} включ.	0,07·C	0,10·C	0,24·C
Цинк	От 10·10^{-6} до 50·10^{-6} включ.	0,04·C	0,09·C	0,19·C
*Показатель воспроизводимости установлен на основе экспериментальных исследований в пяти лабораториях. C – измеренная массовая концентрация компонента.				

Т а б л и ц а 2 –Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – пределов повторяемости, воспроизводимости

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/м^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r , мг/м^3	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, мг/м^3
Свинец	От 0,1·10^{-6} до 20·10^{-6} включ.	0,19·C	0,25·C
Кадмий	От 0,04·10^{-6} до 5·10^{-6} включ.	0,19·C	0,28·C
Медь	От 0,3·10^{-6} до 30·10^{-6} включ.	0,17·C	0,28·C
Никель	От 0,1·10^{-6} до 5·10^{-6} включ.	0,19·C	0,28·C
Цинк	От 10·10^{-6} до 50·10^{-6} включ.	0,11·C	0,25·C

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:

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

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику измерений РД 52.44.593–2015.

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

gost.e-ecolog.ru

Начальник ЦМТР **Г.В. Царин**