МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10.778–2013

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА И ХРОМА В ПРОБАХ МОРСКОЙ ВОДЫ

Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии

Москва
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова» (ФГБУ «ГОИН»)

2 РАЗРАБОТЧИК И.С. Матвеева, канд. хим. наук

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 23.09.2013, ФГБУ «НПО «Тайфун» 01.09.2013

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 25.09.2013

5 Аттестована ФГБУ «НПО «Тайфун». Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.09.778/01.00305–2011/2013 от 09.07.2013

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером

РД 52.10.778–2013 от 10.10.2013

7 ВЗАМЕН РД 52.10.243-92 «Руководство по химическому анализу морских вод» в части раздела «Тяжелые металлы» (разделы 3,4,5)

Содержание

1 Область применения..... 1

2 Нормативные ссылки 2

3 Требования к показателям точности измерений.....3

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

5 Метод измерений 6

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды.....6

7 Требования к квалификации оператора 7

8 Требования к условиям измерений.....7

9 Требования к отбору и хранению проб 7

10 Подготовка к выполнению измерений.....8

11 Установление градуировочной характеристики.....12

12 Порядок выполнения измерений 12

13 Вычисление результатов измерений.....14.

14 Оформление результатов измерения.....14

15 Контроль качества результатов измерения.....15

Приложение А (рекомендуемое) Форма рабочего журнала регистрации результатов измерений массовой концентрации металлов.19

Приложение Б (рекомендуемое) Форма рабочего журнала регистрации результатов контроля погрешности с использованием метода добавок.....20

Библиография.....21

Введение

Железо, марганец и хром относятся к токсичным загрязняющим веществам, составляющим основу мониторинга морских акваторий. Источником их поступления в морскую среду служат как природные процессы, так и антропогенное воздействие, особенно проявляющееся в прибрежных зонах. В практике работ по мониторингу загрязнения окружающей среды для определения этих металлов наиболее часто применяют метод атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией [1].

Разработка настоящего руководящего документа обусловлена необходимостью усовершенствования некоторых стадий выполнения измерений, что позволяет получать более достоверные результаты измерения концентраций растворенных форм железа, марганца и хрома в пробах морской воды.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА И ХРОМА В ПРОБАХ МОРСКОЙ ВОДЫ

Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии

Дата введения – 2014-07-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливают методику измерения массовой концентрации растворенных форм железа, марганца и хрома (далее – металлы) в пробах морской воды (далее – проба) методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

1.2 Диапазоны измерения массовой концентрации металлов представлены в таблице 1.

Примечание - При анализе проб с массовой концентрацией металлов, превышающей верхний предел, указанный в таблице 1, необходимо проводить разбавление проб 0,1 N азотной кислотой

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

Таблица 1

Наименование металла	Диапазоны измерения массовой концентрации металлов, мкг/дм^3	ПДК для морских вод, мкг/дм^3
Железо	От 2 до 40 включ.	50
Марганец	От 1 до 20 включ.	50
Хром	От 1 до 20 включ.	-
Примечание – Значения ПДК приведены для всех форм железа, марганца двухвалентного.		

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы следующие нормативные документы:

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

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

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

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

ГОСТ 12.4.021–75 ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования;

ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков;

ГОСТ 17.1.3.08–82 Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества морских вод;

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия;

ГОСТ Р 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб;

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

РМГ 61–2010 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки;

РМГ 76–2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

Примечания

1 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года.

2 Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) документом.

3 Требования к показателям точности измерений

Показатели точности и ее составляющих установлены в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725–(1-6) и РМГ 61.

При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения железа, марганца и хрома в пробах морской воды во всем диапазоне измерений с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2

Наименование металла	Диапазон измерений массовой концентрации X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности методики при вероятности P=0,95) $\pm \Delta$, мкг/дм^3
Железо	От 2 до 40 включ.	0,08·X	0,11·X	0,21·X
Хром	От 1 до 20 включ.	0,09·X	0,12·X	0,24·X
Марганец	От 1 до 20 включ.	0,06·X	0,09·X	0,18·X

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

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, устройства, материалы:

- атомно-абсорбционный спектрометр с электротермической атомизацией и Зеемановским корректором фона (например, Agilent AA-280Z) с набором спектральных ламп с полым катодом для определения железа, марганца и хрома;

- государственный стандартный образец состава раствора ионов железа с массовой концентрацией ионов железа (III) 1,00 мг/см^3 ГСО 8032-94;

- государственный стандартный образец состава раствора ионов марганца с массовой концентрацией ионов марганца 1,00 мг/см^3 ГСО 8056-94;

- государственный стандартный образец состава раствора ионов хрома с массовой концентрацией ионов хрома (III) 1,00 мг/см^3 ГСО 8035-94;

- батометр ГР-18 по ТУ 25-11-1512-79;

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

- комбинированная мембранная установка серии ДВС-М/1НА(18)-N для получения деионизированной воды с удельным сопротивлением не более 18 МОм/см по ТУ 4859-001-46824383-97;

- насос вакуумный типа НВЭ по ГОСТ Р 52615-2006;

- устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров (например, ФМ-02);

- фильтры мембранные с размером пор 0,45 мкм «Владипор МФАС-ОС-2» по ТУ 6-55-221-1-29-89;

- весы лабораторные среднего класса точности, с пределом взвешивания 200 г по ГОСТ Р 53228–2008;

- колбы исполнения 2, вместимостью 25 $см^3$, 50 $см^3$, 100 $см^3$, 250 $см^3$, 1000 $см^3$ 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74;

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

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

- дозатор лабораторный с переменным объемом от 10 до 100 $мм^3$ по ГОСТ 28311-89;

– дозатор лабораторный переменного объема с наконечниками от 1 до 5 $см^3$ по ГОСТ 28311–89;

– пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 5 $см^3$ и 10 $см^3$ по ГОСТ 29227–91;

- пробирки типа П4, номинальной вместимостью 10 $см^3$, с взаимозаменяемым конусом 14/23 по ГОСТ 25336-82;

- склянки и банки стеклянные с винтовым горлом, с прокладкой и крышкой или с притертой пробкой для хранения реактивов вместимостью 500 $см^3$, 1000 $см^3$ по ТУ 6-19-6-70;

- флаконы и пробирки цилиндрические полиэтиленовые с навинчивающимися крышками для хранения проб и реактивов вместимостью 5 $см^3$, 10 $см^3$, 50 $см^3$, 100 $см^3$, 250 $см^3$, 500 $см^3$ по ТУ 6-19-45-74.

Примечание – Допускается использование других средств измерений и вспомогательного оборудования, обеспечивающих точность измерения, указанную в таблице 2.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы:

- кислота азотная по ГОСТ 11125-84 о.с.ч, ;

- кислота соляная по ГОСТ 14261-77 о.с.ч, ;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;

- вода деионизированная с удельным сопротивлением не более 18 МОм/см;

- магний азотнокислый, 6-водный по ГОСТ 11088-75, ч.д.а.

- палладий азотнокислый 2-водный по ТУ 6-09-395-75, ч.д.а;

- аргон газообразный высокой чистоты по ТУ 6-21-12-94.

Примечание – Допускается использование других реактивов, в том числе импортных, обеспечивающих точность измерения, указанную в таблице 2.

5 Метод измерений

Измерение массовой концентрации металла в пробах выполняют методом атомно-абсорбционной спектрометрии в режиме электротермической атомизации. Метод основан на селективном поглощении атомным паром металла резонансного излучения, испускаемого спектральной лампой с полым катодом. Методика предусматривает следующие этапы:

- фильтрование пробы воды;

- подкисление пробы азотной кислотой;

- измерение массовой концентрации металла в пробе методом атомной абсорбции в электротермическом режиме, согласно диапазонам, указанным в таблице 1;

- расчет массовой концентрации металла в пробе.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений следует соблюдать требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007 и правилами [2].

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

6.3 Безопасность при работе с электроустановками должна обеспечиваться согласно ГОСТ Р 12.1.019.

6.4. Отработанные растворы кислот сливают в канализацию после многократного разбавления или нейтрализации содой.

7 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с профессиональным образованием, прошедшие соответствующую стажировку по эксплуатации атомно-абсорбционного спектрометра, со стажем работы в лаборатории не менее 6 мес.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха .....(22±5) °С;
- атмосферное давление .....от 84,0 до106,7 кПа;
- относительная влажность окружающего воздуха ...от 30 % до 80 %;
- напряжение в сети переменного тока .....(220±10) В;
- частота переменного тока .....(50±1) Гц.

9 Требования к отбору и хранению проб

9.1 Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 17.1.3.08 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

9.2 Пробу воды объемом приблизительно 0,5 дм^3 сразу после отбора фильтруют через мембранный фильтр, используя фильтровальное устройство любого типа. Первую порцию профильтрованной воды (приблизительно 0,25 дм^3) используют для ополаскивания колбы Бунзена и посуды для хранения проб. Для анализа отбирают следующие 0,1 дм^3 пробы.

9.3 Профильтрованную пробу подкисляют концентрированной азотной кислотой из расчета от 0,8 до 1,0 $см^3$ кислоты на 0,1 $дм^3$ пробы так, чтобы pH пробы составлял 1 ед. pH. Подкисленную пробу можно хранить в течение длительного времени.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Подготовка посуды для отбора и хранения проб и рабочих растворов

10.1.1 Для отбора и хранения проб должна использоваться посуда из пластика.

10.1.2 Посуду для отбора и хранения проб и рабочих растворов следует подготовить, как указано в [3]:

- тщательно вымыть водопроводной водой с моющими средствами;
- промыть водопроводной водой;
- замочить на срок от 1 до 3 сут в разбавленной (1:10) азотной кислоте в пластиковом контейнере;
- тщательно вымыть водопроводной водой;
- 3-4 раза ополоснуть дистиллированной водой;
- промыть разбавленной (1:10) соляной кислотой;
- 3-4 раза ополоснуть дистиллированной водой;
- тщательно промыть деионизированной водой;
- просушить на воздухе;
- поместить в застегивающиеся полиэтиленовые пакеты.

10.2 Приготовление растворов и реактивов

10.2.1 Раствор азотной кислоты (1:10)

Раствор готовят путем разбавления 100 $см^3$ концентрированной азотной кислоты до 1000 $см^3$ деионизированной водой.

10.2.2 Раствор азотной кислоты 0,1 N

Раствор готовят путем разбавления 6,7 $см^3$ концентрированной азотной кислоты до 1000 $см^3$ деионизированной водой.

10.2.3 Раствор соляной кислоты (1:10)

Раствор готовят путем разбавления 100 $см^3$ концентрированной соляной кислоты до 1000 $см^3$ деионизированной водой.

10.3 Приготовление градуировочных растворов

10.3.1 Для приготовления промежуточных и рабочих градуировочных растворов следует руководствоваться таблицами 3, 4 и 5. Для приготовления общего (смешанного) промежуточного градуировочного раствора №1 с массовыми концентрациями Fe, Cr и Mn соответственно 40; 20 и 20 $мг/дм^3$ необходимую аликвоту основного градуировочного раствора (ГСО) переносят в мерную колбу и доводят объем до метки 0,1 N раствором азотной кислоты. Этот раствор можно хранить в течение длительного времени.

10.3.2 Рабочий градуировочный раствор с максимальной концентрацией (№5) получают из промежуточного градуировочного раствора №1. Для этого с помощью дозатора медицинского отбирают 50 $мм^3$ промежуточного раствора и доводят 0,1 N раствором азотной кислоты до 50 $см^3$. Массовые концентрации Fe, Cr и Mn в этом растворе составляют соответственно 40; 20 и 20 $мкг/дм^3$. Если используемое средство измерений предусматривает автоматическое разбавление градуировочного раствора с максимальной концентрацией при построении графика, то другие градуировочные растворы не готовят.

10.3.3 При отсутствии такой возможности для получения необходимого ряда рабочих градуировочных растворов готовят промежуточный градуировочный раствор №2 с массовыми концентрациями Fe, Cr и Mn

соответственно 400; 200 и 200 мкг/дм^3. Для этого 0,5 см^3 промежуточного градуировочного раствора №1 доводят 0,1 N раствором азотной кислоты до 50 см^3 Рабочие градуировочные растворы, приготовленные в соответствии с таблицей 5, следует готовить в день их использования.

10.3.4 В качестве нулевого раствора используют 0,1 N раствор азотной кислоты.

Таблица 3

Определяемый металл	Массовые концентрации градуировочных растворов, мкг/дм^3
Железо	2; 4; 10; 20; 40
Марганец	1; 2; 5; 10; 20
Хром	1; 2; 5; 10; 20
Примечание – В каждом конкретном случае значения массовых концентраций могут быть изменены в указанных пределах.	

Таблица 4

Массовая концентрация основного градуировочного раствора, мг/дм^3	Объем колбы, см^3	Объем аликвоты основного градуировочного раствора, см^3	Массовая концентрация промежуточного градуировочного раствора №1, мг/дм^3
1000	100	2,0	20
1000	100	4,0	40

Таблица 5

Массовая концентрация промежуточного градуировочного раствора №2, мкг/дм^3	Объем колбы, см^3	Объем аликвоты промежуточного градуировочного раствора №1, см^3	Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора, мкг/дм^3
200	50	0,25	1,0
200	50	0,50	2,0
200	50	1,25	5,0
200	50	2,50	10,0
200	50	5,00	20,0

Массовая концентрация промежуточного градуировочного раствора №2, мкг/дм^3	Объем колбы, см^3	Объем аликвоты промежуточного градуировочного раствора №1, см^3	Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора, мкг/дм^3
400	50	0,25	2,0
400	50	0,50	4,0
400	50	1,25	10,0
400	50	2,50	20,0
400	50	5,00	40,0

10.4 Приготовление модификаторов матрицы

10.4.1 Раствор магния азотнокислого 1 %-го готовят растворением 1,0 г магния азотнокислого в деионизированной воде с доведением объема до 100 см^3.

10.4.2 Раствор палладия азотнокислого 0,2 %-го готовят в 2 приема:

а) для приготовления 1 %-го раствора, устойчивого к длительному хранению в холодильнике, 1 г палладия азотнокислого растворяют в небольшом количестве царской водки при нагревании на плитке, после чего доводят объем до 100 см^3 деионизированной водой;

б) для приготовления 0,2 %-го раствора полученный раствор разбавляют в 5 раз деионизированной водой.

10.4.3 Раствор следует хранить при температуре 4° С не более 6 мес.

10.5 Подготовка мембранных фильтров

Мембранные фильтры предварительно очищают, нагревая их в 0,1 N азотной кислоте до кипения с последующим двукратным кипячением в течение 5 мин. в деионизированной воде. Высушенные на воздухе фильтры хранят в полиэтиленовом пакете с застежкой.

10.6 Подготовка атомно-абсорбционного спектрометра

Включение, настройку прибора, юстировку ламп и графитового атомизатора производят согласно руководству по эксплуатации спектрометра. Условия измерений приведены в таблице 6 .

Таблица 6

Наименование металла	Длина волны, нм	Ширина щели н	Модификатор матрицы	Объем аликвоты пробы и модификатора, $мм^3$	Температура высушивания, °С	Температура озоления, °С	Температура атомизации, °С
Железо	248,3	0,2	$Mg(NO_3)_2$	от 10 до 20	500	1400	2500
Марганец	279,5	0,2	$Mg(NO_3)_2$ + $Pd(NO_3)_2$	от 10 до 20	500	1400	2600
Хром	357,9	0,2	$Mg(NO_3)_2$	от 10 до 20	500	1600	2600

Примечания

1 Температура ввода пробы в кювету составляет 120°С.

2 Для снижения влияния хлоридов на процесс атомизации объем аликвоты модификатора не должен быть меньше объема аликвоты пробы.

3 Измерения массовой концентрации марганца выполняют в кювете с платформой.

11 Установление градуировочной характеристики

Для устранения возможного влияния хлоридов градуировочный график строят в режиме стандартных добавок по средним из двух измерений значениям абсорбции для каждой пробы по каждому металлу в координатах: атомная абсорбция А – массовая концентрация металла С.

12 Порядок выполнения измерений

12.1 Атомизируют аликвоту азотной 0,1 N кислоты и устанавливают нуль спектрометра.

12.2 Атомизируют аликвоту пробы, разбавленной в 2 раза 0,1 N раствором азотной кислоты, и снимают показания спектрометра А.

12.3 Атомизируют аликвоту пробы с добавкой равного объема градуировочного раствора с массовой концентрацией металла равной приблизительно половине от массовой концентрации в исследуемой пробе и снимают показания спектрометра А.

12.4 Атомизируют аликвоту пробы с добавкой равного объема градуировочного раствора с массовой концентрацией металла равной приблизительно массовой концентрации в исследуемой пробе и снимают показания спектрометра А.

12.5 Атомизируют аликвоту пробы с добавкой равного объема градуировочного раствора с массовой концентрацией металла равной приблизительно удвоенной концентрации в исследуемой пробе и снимают показания спектрометра А.

12.6 По средним значениям абсорбции А в зависимости от массовой концентрации добавленных градуировочных растворов С строят график – градуировочную характеристику в соответствии с рисунком 1.

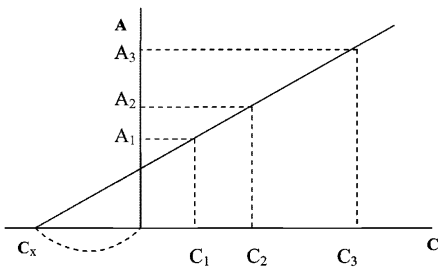

Рисунок 1 – Градуировочный график

12.7 Показания спектрометра заносят в рабочий журнал, форма которого представлена в приложении А.

13 Вычисление результатов измерений

13.1 Если используемое средство измерений не предусматривает автоматического расчета массовой концентрации металла в пробе, то ее определяют по градуировочному графику, построенному для каждой пробы в координатах: абсорбция – массовая концентрация, мкг/дм^3, (рисунок 1). Экстраполяция полученной по результатам измерений прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, расположенный слева от условного нуля координат. Величина отрезка в выбранном масштабе и единицах измерения C_x соответствует искомому значению массовой концентрации определяемого металла Х.

13.2 За результат $\bar{X}$ принимают среднее арифметическое из двух параллельных измерений массовой концентрации металла, если расхождение между ними не превышает предела повторяемости *r*, (таблица 7) Если расхождение превышает предел повторяемости, выполняют повторное измерение рабочих проб. При повторном расхождении результаты анализа бракуются, а в лаборатории проводится выяснение причин, приводящих к неудовлетворительным результатам

14 Оформление результатов измерений

Результат измерений представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \qquad (1)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений массовой концентрации металла, для которых выполняется условие повторяемости в соответствии с 13.2, мкг/дм^3;

$\pm \Delta$ - границы характеристики погрешности результатов измерений при P=0,95 (таблица 2), мкг/дм^3.

Примечание - В случае, если массовая концентрация металла ниже границы диапазона измерений, производят следующую запись: «массовая концентрация металла менее (указать значение нижней границы диапазона) мкг/дм^3».

15 Контроль качества результатов измерений

15.1 Контроль качества результатов измерений в лаборатории предусматривает:

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

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности результатов анализа).

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости приведены в таблице 7.

Таблица 7

Наименование металла	Диапазон измерения массовой концентрации металла X, мкг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, мкг/дм^3
Железо	От 2 до 40 включ.	0,22·X	0,31·X
Хром	От 1 до 20 включ.	0,25·X	0,33·X
Марганец	От 1 до 20 включ.	0,17·X	0,25·X

15.2 Периодичность контроля регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории (или другом документе системы качества, регламентирующем процедуры внутрилабораторного контроля) с учетом требований РМГ 76.

15.3 Для оперативного контроля повторяемости отобранную пробу воды делят на две части и проводят параллельные измерения в соответствии с разделом 12.

Результат контрольной процедуры $r_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \qquad (2)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных измерений массовой концентрации металла в пробе, мкг/дм^3.

Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \leq r, \qquad (3)$$

где r – предел повторяемости, в соответствии с таблицей 7, мкг/дм^3.

При невыполнении условия (3) процедуру измерения повторяют. При повторном невыполнении условия (3) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их в соответствии с РМГ 76.

15.4 Оперативный контроль погрешности выполнения измерений проводят с использованием метода добавок путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля $К$.

Результат контрольной процедуры $К_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| \bar{X}' - \bar{X} - C \right| , \qquad (4)$$

где $\bar{X}'$ – результат контрольного измерения массовой концентрации металла в рабочей пробе с известной добавкой, мкг/дм^3;

$\bar{X}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации металла в рабочей пробе, мкг/дм^3;

C – величина добавки, мкг/дм^3.

Норматив контроля погрешности K, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{лX'})^2 + (\Delta_{лX})^2} , \qquad (5)$$

где $\Delta_{лX'}$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, соответствующее массовой концентрации металла в пробе с добавкой, мкг/дм^3;

$\Delta_{лX}$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, соответствующее массовой концентрации металла в рабочей пробе, мкг/дм^3.

Если результат контрольной процедуры $K_к$ удовлетворяет условию

$$| K_к | \leq K , \qquad (6)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

15.5 При невыполнении условия (6) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (6) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

15.6 Результаты контроля погрешности с использованием метода добавок заносят в рабочий журнал, форма которого приведена в

приложении Б.

15.7 Периодичность контроля регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории (или другом документе системы качества, регламентирующем процедуры внутрилабораторного контроля) с учетом требований РМГ 76.

Приложение А
(рекомендуемое)
Форма рабочего журнала регистрации результатов измерений массовой концентрации металлов

Проект: …
Матрица: морская вода
Дата проведения анализа…

Проба	Массовая концентрация, мкг/дм^3								
	Железо			Марганец			Хром		
	X_1	X_2	$\bar{X}$	X_1	X_2	$\bar{X}$	X_1	X_2	$\bar{X}$
Хол. проба									
Раб. проба № 1									
Раб. проба № 2									
Раб. проба № n									

Приложение Б
(рекомендуемое)

Форма рабочего журнала регистрации результатов контроля погрешности с использованием метода добавок

Проект: …
Матрица: морская вода
Дата проведения анализа: …

Проба	Наименование металла	Массовая концентрация металла в рабочей пробе $\bar{X}$, мкг/дм^3	Массовая концентрация металла в рабочей пробе с добавкой $\bar{X}'$, мкг/дм^3	Результат контрольной процедуры $K_к$, мкг/дм^3	Норматив контроля погрешности К, мкг/дм^3
Раб. Проба № 1	Железо				
Раб. Проба № 1	Марганец				
Раб. Проба № 1	Хром				

Библиография

[1] M. Hoeng and P. Van Hoeyweghen. Direct determination of manganese in sea water by electrotermal atomic absorption spectrometry with deuterium background correction using a platform and platinum matrix modifier. Institute for Chemical Research, Ministry of Agriculture, Musaumlaan 5 – 1980, Tervuran, Belgium.

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

[3] Standard operating procedures for trace metals determination, MESL, IAEA, Monaco, 1999

Ключевые слова: морская вода, массовая концентрация, металл, методика измерений, атомно-абсорбционная спектрометрия

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
(Росгидромет)

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение «ТАЙФУН»
(ФГБУ «НПО «Тайфун»)

Россия, 249038, г. Обнинск Калужской обл., ул. Победы, 4
телефон.: (48439) 71540, факс: (48439)40910, E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 18.09.778/01.00305–2011/2013

Массовая концентрация растворенных форм железа, марганца и хрома в пробах морской воды. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии,
разработанная
Федеральным государственным бюджетным учреждением «Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова» (ФГБУ «ГОИН»), Крапоткинский пер., 6, г. Москва, 119034,
предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в
РД 52.10.778–2013 «Массовая концентрация растворенных форм железа, марганца и хрома в пробах морской воды. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии» (24 с.),
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 требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Дата выдачи: 09.07.2013

Врио генерального директора МП **В.С. Косых**

Приложение
к свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений
№ 18.09.778/01.00305—2011/2013

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.10.778—2013 «Массовая концентрация растворенных форм железа, марганца и хрома в пробах морской воды. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии», соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в таблицах 1 и 2 (при принятой вероятности P= 0,95).

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

Наименование компонента	Диапазон измерений, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью P=0,95) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Железо	От 2 до 40 включ.	0,08·X	0,11·X	0,21·X
Хром	От 1 до 20 включ.	0,09·X	0,12·X	0,24·X
Марганец	От 1 до 20 включ.	0,06·X	0,09·X	0,18·X
* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях				

Т а б л и ц а 2 Диапазон измерений, значения предела повторяемости и предела воспроизводимости приведены в таблице 2

Наименование компонента	Диапазон измерений, мкг/дм^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, мкг/дм^3	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, мкг/дм^3
Железо	От 2 до 40 включ.	0,22·X	0,31·X
Хром	От 1 до 20 включ.	0,25·X	0,33·X
Марганец	От 1 до 20 включ	0,17·X	0,25·X

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:

– оперативный контроль исполнителем 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, среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику измерений РД 52.10.778 –2013.

Периодичность оперативного контроля и контроль стабильности результатов выполнения измерений устанавливают в Руководстве по качеству лаборатории.

Начальник ЦМТР **А.Ф . Ковалев**

МП

Приложение
к свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений
№ 18.09.778/01.00305—2011/2013

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.10.778—2013 «Массовая концентрация растворенных форм железа, марганца и хрома в пробах морской воды. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии», соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в таблицах 1 и 2 (при принятой вероятности P= 0,95).

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

Наименование компонента	Диапазон измерений, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью P=0,95) ± Δ, мкг/дм^3
Железо	От 2 до 40 включ.	0,08·X	0,11·X	0,21·X
Хром	От 1 до 20 включ.	0,09·X	0,12·X	0,24·X
Марганец	От 1 до 20 включ.	0,06·X	0,09·X	0,18·X

* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях

Т а б л и ц а 2 Диапазон измерений, значения предела повторяемости и предела воспроизводимости приведены в таблице 2

Наименование компонента	Диапазон измерений, мкг/дм^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, мкг/дм^3	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, мкг/дм^3
Железо	От 2 до 40 включ.	0,22·X	0,31·X
Хром	От 1 до 20 включ.	0,25·X	0,33·X
Марганец	От 1 до 20 включ	0,17·X	0,25·X

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:

– оперативный контроль исполнителем 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, среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику измерений РД 52.10.778 –2013.

Периодичность оперативного контроля и контроль стабильности результатов выполнения измерений устанавливают в Руководстве по качеству лаборатории.

Начальник ЦМТР МП **А.Ф . Ковалев**

gost.e-ecolog.ru