ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр
анализа и оценки техногенного
воздействия»
С.А. Хахалин
октября 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ АЛЮМИНИЯ, БАРИЯ, БОРА, ЖЕЛЕЗА, КАЛИЯ, КАЛЬЦИЯ, КОБАЛЬТА, МАГНИЯ, МАРГАНЦА, МЕДИ, НАТРИЯ, НИКЕЛЯ, СТРОНЦИЯ, ТИТАНА, ХРОМА И ЦИНКА В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ИСП-СПЕКТРОМЕТРИИ

ПНД Ф 14.1:2:4.143-98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(издание 2011 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику:

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики действует до выхода нового издания.

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н. В.С. Талисманов

Регистрационный код МВИ в Федеральном реестре: ФР.1.31.2001.00336

Разработчик:

Аналитический центр ЗАО «РОСА»
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35
Телефон: (495) 439 52 13
Факс: (495) 435 13 00

Настоящий нормативный документ устанавливает атомно-эмиссионный метод определения массовых концентраций алюминия, бария, бора, железа, калия, кальция, кобальта, магния, марганца, меди, натрия, никеля, стронция, титана, хрома и цинка в питьевых, природных и сточных водах с применением индуктивно-связанной плазмы. Диапазоны определяемых концентраций указаны в таблице 1. В зависимости от поставленной задачи проводят определение массовых концентраций элементов как в виде их общего содержания, так и в виде растворенных, кислото-экстрагируемых или взвешенных форм.

На результаты определения массовой концентрации элемента могут оказывать мешающее влияние другие элементы (эффект интерференции). Примеры приведены в приложении 1.

Блок-схемы проведения анализа при определении общего содержания элементов в питьевых, природных и сточных водах приведены в приложениях 2 и 3.

Таблица 1 – Диапазоны определяемых концентраций

Элемент	Диапазон определяемых концентраций,* мг/дм^3
Алюминий	0,04 - 1000
Барий	0,01 - 50
Бор	0,04 - 1000
Железо	0,01** - 1000
Калий	0,25 - 500
Кальций	0,25 - 1000
Кобальт	0,04 - 1000
Магний	0,1 - 500
Марганец	0,005** - 1000
Медь	0,04 - 1000
Натрий	0,25 - 1000
Никель	0,04 - 1000
Стронций	0,01 - 1000
Титан	0,04 - 1000
Хром	0,04 - 1000
Цинк	0,002** - 1000

* *При разбавлении возможен анализ проб с более высокими содержаниями металлов.*

** *Предел измерения указан с учетом концентрирования пробы в 10 раз.*

В зависимости от технических характеристик спектрометра для достижения предела измерения допускается предварительное концентрирование проб путем упаривания в 10-30 раз.

Продолжительность одного элементоопределения по одной или нескольким спектральным линиям (три параллельных определения), включая

время, необходимое для приготовления градуировочных растворов, стабилизации факела плазмы, промывки системы между определениями и построения градуировочного графика, около двух часов.

1. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на измерении интенсивности излучения атомов определяемых элементов при распылении анализируемой пробы в аргоновую плазму, индуктивно возбуждаемую радиочастотным электромагнитным полем. Интенсивность спектральных линий при характеристических для каждого элемента длинах волн регистрируется детектором, измеряется и обрабатывается компьютерной системой.

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице. 2.

Таблица 2 – Диапазоны измеряемых концентраций, относительные показатели точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон определяемых содержаний, мг/дм^3	Наименование метрологической характеристики			
	Показатель повторяемости $\sigma_r(\delta)$, %	Показатель правильности δ_c, %	Показатель воспроизводимости, $\sigma_R(\delta)$, %	Показатель точности, δ, %
Алюминий				
от 0,04 до 2,5 вкл.	9	16	12	28
св. 2,5 до 1000 вкл.	7	8	10	21
Барий				
от 0,01 до 0,5 вкл.	9	10	13	27
св. 0,5 до 50 вкл.	7	8	10	21
Бор				
от 0,04 до 2,5 вкл.	8	12	11	25
св. 2,5 до 1000 вкл.	3	6	4	10
Железо				
от 0,01 до 0,1 вкл.	12	15	18	38
св. 0,1 до 1 вкл.	6	13	8	20
св. 1 до 100 вкл.	4	4	7,5	15
св. 100 до 1000 вкл.	3	3	5	10
Калий				
от 0,25 до 5 вкл.	6	5	9	18
св. 5 до 500 вкл.	3	3	5	10

Диапазон определяемых содержаний, мг/дм^3	Наименование метрологической характеристики			
	Показатель повторяемости σ_r (δ), %	Показатель правильности δ_c, %	Показатель воспроизводимости, σ_R (δ), %	Показатель точности, δ, %
Кальций				
от 0,25 до 10 вкл.	8	5	11	22
св. 10 до 100 вкл.	4	4	7,5	15
св. 100 до 1000 вкл.	3	3	5	10
Кобальт				
от 0,04 до 0,5 вкл.	8	12	11	25
св. 0,5 до 1000 вкл.	3	6	4	10
Магний				
от 0,1 до 1 вкл.	8	5	11	22
св. 1 до 100 вкл.	4	4	7,5	15
св. 100 до 500 вкл.	3	3	5	10
Марганец				
от 0,005 до 0,01 вкл.	12	15	18	38
св. 0,01 до 0,05 вкл.	10	12	14	30
св. 0,05 до 0,5 вкл.	8	8	11	23
св. 0,5 до1000 вкл.	6	5	9	18
Медь				
от 0,04 до 1 вкл.	7	15	10	25
св. 1 до 1000 вкл.	3	6	4	10
Натрий				
от 0,25 до 1 вкл.	11	6	15	30
св. 1 до 10 вкл.	6	5	9	18
св. 10 до 1000 вкл.	3	3	5	10
Никель				
от 0,04 до 0,5 вкл.	8	12	11	25
св. 0,5 до 1000 вкл.	3	6	4	10
Стронций				
от 0,01 до 10 вкл.	6	9	9	20
св. 10 до 50 вкл.	5	6	7	15
св. 50 до 1000 вкл.	3	6	4	10
Титан				
от 0,04 до 1000 вкл.	9	8	13	27
Хром				
от 0,04 до 0,25 вкл.	9	8	12	25
св. 0,25 до 1000 вкл.	7	8	10	21
Цинк				
от 0,002 до 0,02 вкл.	16	15	23	48
св. 0,02 до 0,1 вкл.	8	13	11	25
св. 0,1 до 1000 вкл.	5	4	7	14

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений

3.1.1. Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой, например, ICAP 6300 Duo (спектральный диапазон 166-847 нм, спектральное разрешение ≤ 0,010 нм) производства фирмы Thermo Electron или любой другой с аналогичными характеристиками.

3.1.2. Весы лабораторные с максимальной нагрузкой 300 г 2 класса точности по ГОСТ Р 53228.

3.1.3. Стандартные образцы (ГСО) алюминия, бария, бора, железа, калия, кальция, кобальта, магния, марганца, меди, натрия, никеля, стронция, титана, хрома и цинка с относительной погрешностью аттестованных значений массовых концентраций не более 1%.

3.1.4. Колбы мерные вместимостью 25; 50; 1000 $см^3$, по ГОСТ 1770, класс точности 2.

3.1.5. Пипетки градуированные вместимостью 1; 2; 5; 10 $см^3$, по ГОСТ 29227, класс точности 2.

3.1.6. Цилиндры мерные наливные вместимостью 100; 500 $см^3$, по ГОСТ 1770, класс точности 2.

3.2. Вспомогательные оборудование

3.2.1. Бидистиллятор стеклянный БС по ТУ 25-11.1592 или установка для получения деминерализованной воды (степень чистоты 2 по ГОСТ Р 52501).

3.2.2. Стаканы химические термостойкие вместимостью 50; 100; 250 $см^3$, по ГОСТ 25336.

3.2.3. Полиэтиленовые емкости для хранения проб вместимостью 250 – 500 $см^3$.

3.2.4. Полиэтиленовые емкости для хранения растворов вместимостью 25 - 100 $см^3$.

3.2.5. Плитка электрическая по ГОСТ 14919 или баня песчаная по ТУ 10-23-103 или микроволновая печь с закрытыми стаканами, например, MDS-2000 или Mars 5 (CEM).

3.2.6. Холодильник бытовой для хранения проб и растворов при температуре 2-10 °С.

3.2.7. Дозаторы с варьируемым объемом 0,1-5 $см^3$ по ГОСТ 28311.

Примечание: *Допускается использовать средства измерений и вспомогательное оборудование с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных, в том числе импортные.*

3.3. Материалы

3.3.1. Фильтры мембранные с диаметром пор 0,45 мкм тип МФА-МА по ТУ 6-05-1903.

3.3.2. Фильтры мембранные с диаметром пор 5 мкм или фильтры бумажные «белая лента».

3.3.3. Аргон газообразный, высокой чистоты, по ГОСТ 10157.

3.3.4. Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181.

3.4. Реактивы

3.4.1. Кислота азотная, концентрированная, х.ч., по ГОСТ 4461 или ос.ч. по ГОСТ 11125.

3.4.2. Кислота соляная, концентрированная, ос.ч., по ГОСТ 14261.

3.4.3. Перекись водорода 37%, мед., по ГОСТ 177.

3.4.4. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или вода для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (степень чистоты 2).

Примечание: Допускается использовать реактивы и материалы с квалификацией не ниже, чем у вышеуказанных, в том числе импортные.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

4.2. При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019.

4.3. Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих высшее инженерно-химическое образование, владеющих методом атомно-эмиссионного анализа, знающих принцип действия, конструкцию и правила эксплуатации данного оборудования.

К выполнению работ по пробоподготовке допускают лиц, имеющих среднее специальное химическое образование, обученных методике подготовки проб.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	20-28 °С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С
частота переменного тока	(50±1) Гц
напряжение в сети	(220±10) В.

7. ОТБОР ПРОБ

7.1. Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592 "Вода. Общие требования к отбору проб" и ГОСТ Р 51593 "Вода питьевая. Отбор проб».

7.2. Пробы отбирают в емкости из пластика или стекла. Требуемый объем пробы не менее 0,2 $дм^3$.

7.3. При определении растворенных металлов пробы воды фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм и подкисляют азотной кислотой до pH≤2 (контроль по индикаторной бумаге). Срок хранения проб - 14 суток при температуре окружающей среды.

7.4. При определении общего содержания металлов нефильтрованные пробы воды подкисляют концентрированной азотной кислотой до pH≤2 (контроль по индикаторной бумаге). Срок хранения проб - 14 суток при температуре окружающей среды.

7.5. Срок хранения проб без консервации - 2 суток при температуре 2-10 °С.

7.6. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка аппаратуры

Подготовку спектрометра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Рекомендуемые условия определения на приборе ICAP 6300 Duo :

Мощность генератора	1,0-1,35 кВт
Скорость потока плазмообразующего газа (аргона)	12 $дм^3$/мин

Давление на распылитель	160-220 кПа
Время интегрирования	20-30 с
Коррекция фона	автоматическая

8.2. Приготовление растворов

8.2.1. Приготовление 5% (v/v) раствора азотной кислоты

В мерной колбе вместимостью 1 дм^3 к небольшому количеству дистиллированной воды прибавляют 50 см^3 концентрированной азотной кислоты, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора - 3 месяца при температуре окружающей среды.

8.2.2. Приготовление основного градуировочного раствора А с концентрацией 50 мг/дм^3

Основной раствор смеси определяемых элементов готовят из соответствующих государственных стандартных образцов водных растворов ионов металлов в соответствии с рекомендацией их инструкций по применению. Поочередно отбирают аликвоту стандартного раствора каждого элемента и помещают в одну мерную колбу.

Примечание: *Допускается для градуировки ICP-спектрометра использовать многоэлементные стандартные растворы, например, фирмы MERCK.*

Вскрывают ампулу стандартного раствора, содержащего 1 мг/см^3 металла. По 2,5 см^3 стандартного раствора каждого металла переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Доводят до метки 5%-ным (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор А содержит 50 мг/дм^3 каждого металла. Срок хранения раствора - 2 месяца при температуре 2 - 10°С.

8.2.3. Приготовление градуировочного раствора с концентрацией 20 мг/дм^3

10 см^3 основного градуировочного раствора А (50 мг/дм^3) переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3. Доводят до метки 5%-ным (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный градуировочный раствор содержит 20 мг/дм^3 каждого металла. Срок хранения раствора – 2 месяца при температуре 2 - 10°С.

8.2.4. Приготовление градуировочного раствора с концентрацией 10 мг/дм^3

5 см^3 основного градуировочного раствора А (50 мг/дм^3) переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3. Доводят до метки 5%-ным (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный градуировочный раствор содержит 10 мг/дм^3 каждого металла. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре 2 - 10°С.

8.2.5. Приготовление градуировочного раствора с концентрацией 5 мг/дм^3

5 см^3 основного градуировочного раствора А (50 мг/дм^3) переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Доводят до метки 5%-ным (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный градуировочный раствор содержит 5 мг/дм^3 каждого металла. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре 2 - 10°С.

8.2.6. Приготовление градуировочного раствора с концентрацией 2,5 мг/дм^3

2,5 см^3 основного градуировочного раствора А (50 мг/дм^3) переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Доводят до метки 5%-ным (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный градуировочный раствор содержит 2,5 мг/дм^3 каждого металла. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре 2 - 10°С.

8.2.7. Приготовление градуировочного раствора с концентрацией 1,0 мг/дм^3

1,0 см^3 основного градуировочного раствора А (50 мг/дм^3) переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Доводят до метки 5%-ным (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный градуировочный раствор содержит 1,0 мг/дм^3 каждого металла. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре 2 - 10°С.

8.2.8. Приготовление градуировочного раствора с концентрацией 0,25 мг/дм^3

5 см^3 градуировочного раствора с концентрацией 2,5 мг/дм^3 переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Доводят до метки 5%-ным (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный градуировочный раствор содержит 0,25 мг/дм^3 каждого металла. Срок хранения раствора - 7 суток при температуре 2 - 10°С.

8.2.9. Приготовление градуировочного раствора с концентрацией 0,10 мг/дм^3

2 см^3 градуировочного раствора с концентрацией 2,5 мг/дм^3 переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Доводят до метки 5%-ным (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный градуировочный раствор содержит 0,10 мг/дм^3 каждого металла. Срок хранения раствора - 7 суток при температуре 2 - 10°С.

8.2.10. Приготовление шкалы градуировочных растворов

Рекомендуемые концентрации градуировочных растворов для каждого элемента приведены в таблице 3. Схема приготовления шкалы градуировочных растворов в соответствии с таблицей 3 приведена в приложении 4.

Т а б л и ц а 3 – Шкала градуировочных растворов

Металл	Концентрация металла, мг/дм^3					
Алюминий	0,1	0,25	1,0	2,5	5,0	10
Барий	0,1	0,25	1,0	2,5		
Бор	0,1	0,25	1,0	2,5	5,0	10
Железо	0,1	0,25	1,0	2,5	5,0	10
Калий	0,25	1,0	2,5	5,0		
Кальций	0,25	1,0	2,5	5,0	10	20
Кобальт	0,1	0,25	1,0	2,5		
Магний	0,1	1,0	2,5	5,0	10	20
Марганец	0,1	0,25	1,0	2,5		
Медь	0,1	0,25	1,0	2,5		
Натрий	0,25	1,0	2,5	5,0	10	20
Никель	0,1	0,25	1,0	2,5		
Стронций	0,1	0,25	1,0	2,5	5,0	10
Титан	0,1	0,25	1,0	2,5		
Хром	0,1	0,25	1,0	2,5		
Цинк	0,1	0,25	1,0	2,5		

Примечание: *Возможно использовать шкалу градуировочных растворов в более широком диапазоне концентраций.*

8.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочные растворы распыляют в аргоновую плазму в порядке возрастания массовой концентрации определяемого элемента и регистрируют интенсивность эмиссии для каждого элемента при требуемой длине волны.

Градуировочную характеристику устанавливают для каждого определяемого элемента в заданном диапазоне концентраций не менее, чем по трем градуировочным растворам (см. таблицу 3).

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость показаний прибора от количества определяемого элемента (мг/дм^3), устанавливают по среднеарифметическим результатам не менее двух измерений для каждой точки за вычетом среднеарифметического не менее двух измерений холостой пробы. Холостой пробой (blank) является раствор азотной кислоты (см. п. 8.2.1.), используемый для приготовления градуировочных растворов. Расчет среднеарифметических значений происходит автоматически в соответствии с программным обеспечением прибора.

Через каждые 30 проб повторяют измерение для одного из градуировочных растворов (Reslope). Если измеренная концентрация для этого раствора отличается от аттестованного значения более, чем на 10%, градуировку корректируют в соответствии с программным обеспечением спектрометра.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Подготовка аппаратуры

Подготовку спектрометра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Рекомендуемые условия проведения измерения приведены в п.8.1.

9.2. Подготовка пробы к выполнению измерений

9.2.1. Природные и питьевые воды.

При определении растворенных металлов пробу воды сразу после отбора фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. К 50 см^3 фильтрата добавляют 2,5 см^3 концентрированной азотной кислоты и в полученном растворе определяют содержание металлов.

При определении общего содержания металлов к 50 см^3 законсервированной пробы добавляют 2 см^3 концентрированной азотной кислоты (или 2,5 см^3, если проба не была предварительно законсервирована), нагревают на электроплитке с закрытой спиралью или песчаной бане, не допуская кипения пробы, в течение 10 - 15 минут, охлаждают и при необходимости фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. В полученном растворе определяют содержание металлов.

Примечание: *Для определения железа в диапазоне концентраций 0,01-0,1 мг/дм^3, марганца в диапазоне концентраций 0,005-0,02 мг/дм^3, цинка в диапазоне концентраций 0,002-0,02 мг/дм^3 пробы концентрируют в 10 раз упариванием на песчаной бане или электроплитке. При этом на 100 см^3 исходной пробы добавляют 1 см^3 концентрированной азотной кислоты.*

9.2.2. Сточные воды.

При определении растворенных металлов пробу воды сразу после отбора фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. К 50 $см^3$ фильтрата добавляют 2,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и в полученном растворе определяют содержание металлов.

При определении взвешенных (суспендированных) форм металлов хорошо перемешанную пробу воды определенного объема (в зависимости от содержания взвешенных веществ объем составляет от 50 до 500 $см^3$) фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм. Осадок с фильтром подвергают кислотному озолению смесью азотной и соляной кислот при нагревании на электроплитке с закрытой спиралью или в микроволновой печи. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу, доводят до метки дистиллированной водой, при необходимости фильтруют и определяют содержание элементов. Концентрацию взвешенных (суспендированных) форм элементов рассчитывают с учетом объема взятой для анализа пробы воды.

При определении кислото-экстрагируемых форм элементов хорошо перемешанную пробу воды подкисляют азотной кислотой до pH≤2 (контроль по индикаторной бумаге). Нагревают 50 $см^3$ пробы в термостойком стакане на песчаной бане или электроплитке в течение 0,5 - 1 часа, охлаждают, фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Стенки стакана обмывают дистиллированной водой и фильтруют в ту же мерную колбу до метки. В полученном растворе определяют содержание элементов.

При определении общего содержания металлов нефильтрованную хорошо перемешанную пробу воды подвергают кислотному озолению на электроплитке, песчаной бане или в микроволновой печи. При использовании электроплитки или песчаной бани к 50 $см^3$ законсервированной пробы добавляют 2 $см^3$ конц. азотной кислоты (или 2,5 $см^3$, если проба не была предварительно законсервирована) и нагревают, не допуская кипения пробы, до влажных солей. Если проба содержит значительное количество органических веществ, в процессе нагрева добавляют 1-3 $см^3$ перекиси водорода до получения прозрачного раствора. Объем полученного раствора доводят до первоначального объема дистиллированной водой. Полученные растворы в зависимости от дисперсности и размеров частиц осадка фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 или 5,0 мкм или через фильтр «белая лента» и в полученном растворе определяют содержание металлов.

Примечание: *При анализе сточных вод предпочтительно проводить минерализацию в микроволновой печи.*

При использовании микроволновой печи 50 $см^3$ законсервированной пробы сточной воды помещают в стакан, предназначенный для микроволновой печи, приливают 2 $см^3$ концентрированной азотной кислоты (или

2,5 $см^3$, если проба не была предварительно законсервирована), выдерживают 15-30 мин. Подготовленные стаканы вставляют в турель микроволновой печи и проводят разложение в соответствии с оптимальными условиями микроволнового разложения.

По окончании разложения пробы воды охлаждают в закрытых стаканах для микроволновой печи, затем открывают стаканы и при необходимости фильтруют полученные растворы через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 или 5,0 мкм (в зависимости от дисперсности частиц осадка) или через фильтр «белая лента».

9.3. Выполнение измерений

Пробы анализируют на приборе в условиях, указанных в п.8.1.

Подготовленную одним из вышеперечисленных способов пробу воды распыляют в аргоновую плазму. Регистрируют эмиссию каждого элемента при требуемой длине волны не менее двух раз, полученные значения усредняют и по среднему значению рассчитывают содержание элемента в пробе. Расчет среднеарифметического значения сигнала и определение концентрации по градуировочной характеристике для каждого элемента происходит автоматически в соответствии с программным обеспечением прибора.

9.4. Контроль качества чистоты реактивов и материалов

Каждую новую партию используемых реактивов и фильтров проверяют путем анализа холостой пробы. Холостой пробой является дистиллированная вода пропущенная через весь ход анализа (см. п. 9.2).

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

В случае разбавления пробы содержание элемента (X, $мг/дм^3$) рассчитывают по формуле:

$$X = A \times V_1 / V,$$

где **A** - содержание металла в анализируемой пробе воды, найденное по градуировочному графику, $мг/дм^3$;

$\mathbf{V_1}$ - объем колбы, в которой проводили разбавление, $см^3$;

V - объем пробы, взятый на анализ, $см^3$.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты количественного анализа в протоколах анализов представляют в виде:

$X \pm \Delta$, мг/дм^3 , $P = 0,95$

$\Delta = 0,01 \times \delta \times X$, где

δ - значения характеристики погрешности (показатель точности) приведены в табл. 2.

Результаты измерений округляют с точностью:

при содержании от 0,002 до 0,01 мг/дм^3 вкл.	—	0,0001 мг/дм^3
при содержании свыше 0,01 до 0,1 мг/дм^3 вкл.	—	0,001 мг/дм^3
при содержании свыше 0,1 до 1 мг/дм^3 вкл.	—	0,01 мг/дм^3
при содержании свыше 1 до 10 мг/дм^3 вкл.	—	0,1 мг/дм^3
при содержании свыше 10 мг/дм^3	—	1 мг/дм^3

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. Если выполняется анализ двух параллельных проб (при необходимости), то проводят проверку приемлемости результатов измерений, выполненных в условиях повторяемости. Результаты измерений X_1 и X_2, полученные в условиях повторяемости признают приемлемыми, если выполняется условие:

$$200\frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \le r$$

где r - допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности P = 0,95. Значения r приведены в таблице 4. При выполнении условия за результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений. Если условие не выполняется, то выполняют процедуру, рекомендуемую ГОСТ 5725, ч.6, п. 5.

12.2. Если анализ выполняется в разных лабораториях, то проводят проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости. Результаты измерений $Хл_1$ и $Хл_2$, полученные в условиях воспроизводимости признают приемлемыми, если выполняется условие:

$$200\frac{|X_{лаб1} - X_{лаб2}|}{X_{лаб1} + X_{лаб2}} \le R,$$

где R - допускаемые расхождения между результатами двух лабораторий при доверительной вероятности P = 0,95. Значения *R* приведены в таблице 4. При выполнении условия за результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений. Если условие не выполняется, то выполняют процедуру, рекомендуемую ГОСТ 5725, ч.6, п. 5.

Т а б л и ц а 4 – Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон анализируемых содержаний, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %
Алюминий		
от 0,04 до 2,5 вкл.	25	34
св. 2,5 до 1000 вкл.	20	28
Барий		
от 0,01 до 0,5 вкл.	25	36
св. 0,5 до 50 вкл.	20	28
Бор		
от 0,04 до 2,5 вкл.	22	31
св. 2,5 до 1000 вкл.	8	11
Железо		
от 0,01 до 0,1 вкл.	34	50
св. 0,1 до 1 вкл.	17	22
св. 1 до 100 вкл.	11	21
св. 100 до 1000 вкл	8	14
Калий		
от 0,25 до 5 вкл.	17	25
св. 5 до 500 вкл.	8	14
Кальций		
от 0,25 до 10 вкл.	22	31
св. 10 до 100 вкл.	11	21
св. 100 до 1000 вкл.	8	14
Кобальт		
от 0,04 до 0,5 вкл.	22	31
св. 0,5 до 1000 вкл.	8	11
Магний		
от 0,1 до 1 вкл.	22	31
св. 1 до 100 вкл.	11	21
св. 100 до 500 вкл.	8	14
Марганец		
от 0,005 до 0,01 вкл.	34	50
св. 0,01 до 0,05 вкл.	28	39
св. 0,05 до 0,5 вкл.	22	31
св. 0,5 до1000 вкл.	17	25

Диапазон анализируемых содержаний, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %
Медь		
от 0,04 до 1 вкл.	20	28
св. 1 до 1000 вкл.	8	11
Натрий		
от 0,25 до 1 вкл.	31	42
св. 1 до 10 вкл.	17	25
св. 10 до 1000 вкл.	8	14
Никель		
от 0,04 до 0,5 вкл.	22	31
св. 0,5 до 1000 вкл.	8	11
Стронций		
от 0,01 до 10 вкл.	17	25
св. 10 до 50 вкл.	14	20
св. 50 до 1000 вкл.	8	11
Титан		
от 0,04 до 1000 вкл.	25	36
Хром		
от 0,04 до 0,25 вкл.	25	34
св. 0,25 до 1000 вкл.	20	28
Цинк		
от 0,002 до 0,02 вкл.	45	64
св. 0,02 до 0,1 вкл.	22	31
св. 0,1 до 1000 вкл.	14	20

13. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль стабильности результатов измерений путем контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, промежуточной прецизионности и погрешности;
- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений путем оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур (с использованием метода добавок, с использованием образцов для контроля и т.п.), а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

13.1. Контроль процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля.

Анализируют образец для контроля (ОК), приготовленный с использованием ГСО или вещества гарантированной чистоты. Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_K = |X_к - C|,$$

где $X_к$– результат анализа ОК;

С– аттестованное значение элемента в образце для контроля.

Для оценки качества процедуры выполнения анализа рассчитывают норматив контроля К по формуле:

$К = Δ_л$,

где $Δ_л$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК.

Примечание: На первом этапе допускается считать $Δ_л = 0{,}84\,Δ$ *, где*

$Δ = 0{,}01 \times δ \times C$;

δ - показатель точности (см. таблицу 2).

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$К_к \le К,$$

процедуру анализа признают удовлетворительной. Претензии к качеству процесса измерений не предъявляют.

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

13.2. Контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок.

Образцами для контроля являются реальные пробы воды, отобранные в традиционных точках контроля состава вод. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Отобранный объем делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой и получают результат анализа исходной рабочей пробы X_1, а во вторую часть делают добавку анализируемого компонента (С) и анализируют в соответствии с методикой, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой $X_Д$. Результаты анализа исходной рабочей пробы X_1 и рабочей пробы с добавкой $X_Д$ получают по возможности в одинаковых условиях, т.е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одних и тех же реактивов и.т.д.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = | Х_д - Х_1 - С |, \text{ где}$$

$Х_1$ - результат анализа рабочей пробы, мг/дм^3

$Х_д$ - результат анализа рабочей пробы с добавкой анализируемого компонента, мг/дм^3

С - величина добавки анализируемого компонента, мг/дм^3

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$К_к \le К, \text{ где}$$

К - норматив контроля погрешности, рассчитанный по формуле:

$$К = \sqrt{(\Delta_{лх_1})^2 + (\Delta_{лхд})^2}, \text{ где}$$

$\Delta_{ЛХ1}$ – значение характеристики погрешности измерения концентрации в рабочей пробе (мг/дм^3);

$\Delta_{ЛХд}$ - значение характеристики погрешности измерения концентрации в рабочей пробе с добавкой (мг/дм^3).

Значения $\Delta_{ЛХ1}$ и $\Delta_{ЛХд}$ в мг/дм^3 устанавливаются лабораторией при реализации методики.

Примечание: *Допустимо характеристику погрешности для результатов измерений ($Х_1$ и $Х_д$) при внедрении методики в лаборатории рассчитывать по формуле: $\Delta_л = 0,84 \times \Delta$, где*

$\Delta = 0,01 \times \delta \times С$;

δ - показатель точности (см. таблицу 2).

По мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений характеристику погрешности уточняют.

При превышении норматива контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива К выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

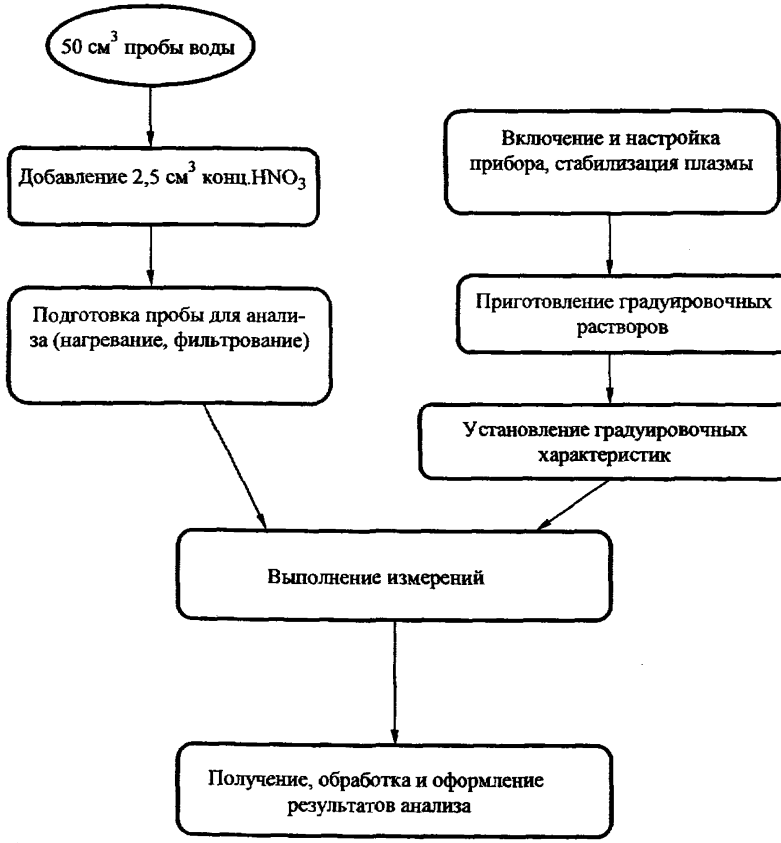
Возможные спектральные интерференции

Элемент	Длина волны, нм	Интенсивность спектральной линии	Мешающий элемент и длина волны, нм
Алюминий	396,152 308,215	350000 350000	Mo 396,150 V 308.211
Барий	455,403	15000000	Ar 455,432 U 455,396 Fe 455,445
Бор	249,773 249,678	400000 200000	Fe 249,782 Co 249,671
Железо	259,940 238,204	2000000 1800000	Mn 259,89 Mo 259,964 W 238,234 Co 238,234
Калий	766,490	90000	Cu 766,465 Fe 766,530
Кальций	315,887	180000	Co 315,878 Mo 315,889
Кобальт	228,616	1000000	Al 228,547 Ti 228,618
Магний	279,079	35000	Ti 279,066 Mn 279,108
Марганец	257,610 259,373	10000000 9000000	W 257,616 Fe 259,373 Mo 259,370 Ti 259,366
Медь	324,754	5000000	Sc 324,752 Th 324,759
Натрий	589,592 818,326	500000 49500	V 589,532 Sc 818,326
Никель	231,604	600000	Co 231,616 Mo 231,645
Стронций	407,771 421,552 346,446	30000000 15000000 400000	Cr 407,768 Ba 421,604 Cd 346,443
Титан	323,452	3500000	V 323,452 Ni 323,465
Хром	267,716	1000000	Pt 267,715
Цинк	213,856	3000000	Cu 213,853 Ni 213,856

Спектральных наложений избегают выбором альтернативной длины волны излучения.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА при определении общего содержания элементов в питьевых и природных водах



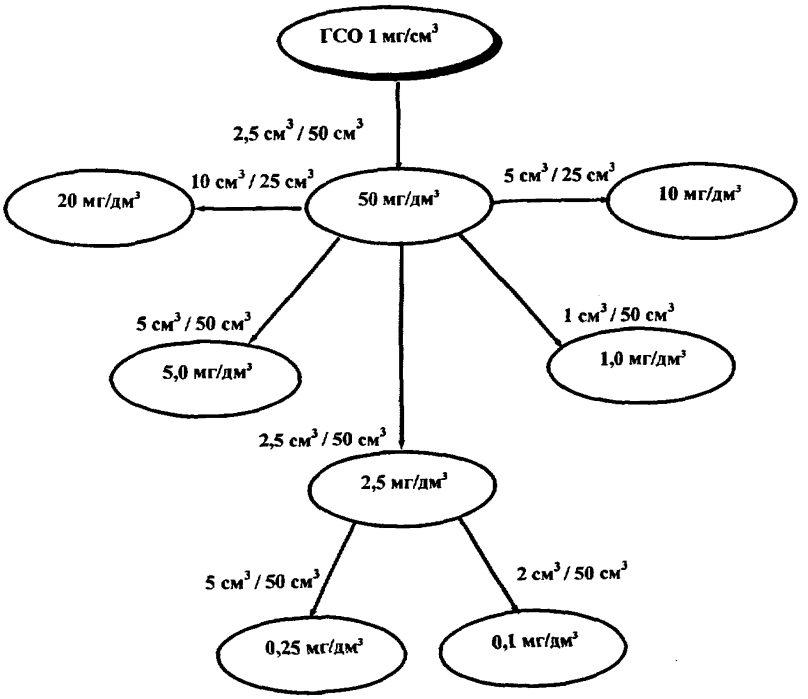
ПРИЛОЖЕНИЕ 3

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА
при определении общего содержания элементов в сточной воде



ПРИЛОЖЕНИЕ 4

СХЕМА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГРАДУИРОВОЧНЫХ РАСТВОРОВ ИЗ ГОСУДАРСТВЕННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 019/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовых концентраций алюминия, бария, бора, железа, калия, кальция, кобальта, магния, марганца, меди, натрия, никеля, стронция, титана, хрома и цинка в питьевых, природных и сточных водах методом ИСП спектрометрии,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава питьевых, природных и сточных вод,

разработанная Аналитическим центром ЗАО «РОСА» 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35
и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:4.143-98 «Методика измерений массовых концентраций алюминия, бария, бора, железа, калия, кальция, кобальта, магния, марганца, меди, натрия, никеля, стронция, титана, хрома и цинка в питьевых, природных и сточных водах методом ИСП спектрометрии» 2011 г., на 21 листе.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 3 листах.

Директор ФБУ «ФЦАО» С.А. Хахалин

Дата выдачи: 12.10.2011 г.

125080, г. Москва, Волоколам[illegible], тел.: (495) 943-29-44, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 646-6068, 668-7617, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 019/01.00301-2010/2011 об аттестации
методики измерений массовых концентраций алюминия, бария, бора, железа, калия, кальция, кобальта, магния, марганца, меди, натрия, никеля, стронция, титана, хрома и цинка в питьевых, природных и сточных водах методом ИСП спектрометрии
на 3 листах

Показатели точности измерений приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 - Диапазоны измерений, показатели точности измерений.

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Показатели прецизионности (относительные значения)			Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при P=0,95), $\pm\delta^1$, %
	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R, %	Предел воспроизводимости[2] (при m[3]= 2 и P = 0,95), R, %		
Алюминий					
От 0,04 до 2,5 включ.	9	12	34	16	28
Св. 2,5 до 1000 включ.	7	10	28	8	21
Барий					
От 0,01 до 0,5 включ.	9	13	36	10	27
Св. 0,5 до 50 включ.	7	10	28	8	21
Бор					
От 0,04 до 2,5 включ.	8	11	31	12	25
Св. 2,5 до 1000 включ.	3	4	11	6	10
Железо					
От 0,01 до 0,1 включ.	12	18	50	15	38
Св. 0,1 до 1 включ.	6	8	22	13	20
Св. 1 до 100 включ.	4	7,5	21	4	15
Св. 100 до 1000 включ.	3	5	14	3	10

[1] Здесь и далее по тексту: Соответствует расширенной относительной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2.
[2] Здесь и далее по тексту: Результаты измерений на идентичных пробах питьевых, природных и сточных вод, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости (R) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном правильном использовании методики измерений. Это проверено по экспериментальным данным, полученным в 5 лабораториях, при разработке данной методики.
[3] Здесь и далее по тексту: m – количество результатов измерений для двух лабораторий.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 019/01.00301-2010/2011 об аттестации
методики измерений массовых концентраций алюминия, бария, бора, железа, калия, кальция, кобальта, магния, марганца, меди, натрия, никеля, стронция, титана, хрома и цинка в питьевых, природных и сточных водах методом ИСП спектрометрии
на 3 листах

Продолжение таблицы 1

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Показатели прецизионности (относительные значения)			Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), $\pm\delta$, %
	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R, %	Предел воспроизводимости (при m= 2 и P = 0,95), R, %		
Калий					
От 0,25 до 5 включ.	6	9	25	5	18
Св. 5 до 500 включ.	3	5	14	3	10
Кальций					
От 0,25 до 10 включ.	8	11	31	5	22
Св. 10 до 100 включ.	4	7,5	21	4	15
Св. 100 до 1000 включ.	3	5	14	3	10
Кобальт					
От 0,04 до 0,5 включ.	8	11	31	12	25
Св. 0,5 до 1000 включ.	3	4	11	6	10
Магний					
От 0,1 до 1 включ.	8	11	31	5	22
Св. 1 до 100 включ.	4	7,5	21	4	15
Св. 100 до 500 включ.	3	5	14	3	10
Марганец					
От 0,005 до 0,01 включ.	12	18	50	15	38
Св. 0,01 до 0,05 включ.	10	14	39	12	30
Св. 0,05 до 0,5 включ.	8	11	31	8	23
Св. 0,5 до 1000 включ.	6	9	25	5	18
Медь					
От 0,04 до 1 включ.	7	10	28	15	25
Св. 1 до 1000 включ.	3	4	11	6	10

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 019/01.00301-2010/2011 об аттестации
методики измерений массовых концентраций алюминия, бария, бора, железа, калия, кальция, кобальта, магния, марганца, меди, натрия, никеля, стронция, титана, хрома и цинка в питьевых, природных и сточных водах методом ИСП спектрометрии
на 3 листах

Продолжение таблицы 1

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Показатели прецизионности (относительные значения)			Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), $\pm\delta$, %
	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R, %	Предел воспроизводимости (при m= 2 и P = 0,95), R, %		
Натрий					
От 0,25 до 1 включ.	11	15	42	6	30
Св. 1 до 10 включ.	6	9	25	5	18
Св. 10 до 1000 включ.	3	5	14	3	10
Никель					
От 0,04 до 0,5 включ.	8	11	31	12	25
Св. 0,5 до 1000 включ.	3	4	11	6	10
Стронций					
От 0,01 до 10 включ.	6	9	25	9	20
Св. 10 до 50 включ.	5	7	20	6	15
Св. 50 до 1000 включ.	3	4	11	6	10
Титан					
От 0,04 до 1000 включ.	9	13	36	8	27
Хром					
От 0,04 до 0,25 включ.	9	12	34	8	25
Св. 0,25 до 1000 включ.	7	10	28	8	21
Цинк					
От 0,002 до 0,02 включ.	16	23	64	15	48
Св. 0,02 до 0,1 включ.	8	11	31	13	25
Св. 0,1 до 1000 включ.	5	7	20	4	14

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389, дата выдачи: 24.11.2009 г.) Т.Н. Попова

gost.e-ecolog.ru