МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10.775–2013

МАССОВАЯ ДОЛЯ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

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 № 18.08.775/01.00305–2011/2013 от 09.07.2013 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером

РД 52.10.775–2013 от 10.10.2013

7 ВЗАМЕН РД 52.10.556-95 «Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси» в части раздела 5 «Следовые элементы (железо, марганец, хром, никель)», регламентирующего определение следовых элементов в пробах морских донных отложений (с. 4 – 10)

Содержание

1Область 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 7

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 7

7 Требования к квалификации оператора 8

8 Требования к условиям измерений 8

9 Требования к отбору и хранению проб 8

10 Подготовка к выполнению измерений 9

11 Установление градуировочной характеристики 14

12 Разложение (минерализация) проб 15

13 Порядок выполнения измерений 15

14 Проверка приемлемости результатов параллельных измерений 18

15 Вычисление результатов измерений 18

16 Оформление результатов измерений 20

17 Контроль качества результатов измерений 20

Приложение А (рекомендуемое) Форма рабочего журнала регистрации результатов измерений массовой доли металлов 21

Приложение Б (рекомендуемое) Форма рабочего журнала регистрации результатов оперативного контроля погрешности с использованием образцов для контроля 22

Библиография 25

Введение

Среди разнообразных загрязняющих веществ тяжёлые металлы и их соединения характеризуются распространенностью в природной среде, высокой токсичностью, многие из них (такие как кадмий, мышьяк) — также способностью к накоплению в живых организмах. Металлы поступают в окружающую среду с промышленными и бытовыми стоками, с атмосферным переносом.

В донных отложениях металлы присутствуют в основном в сорбированной на твердом веществе форме. Сорбционная способность донных отложений зависит от ряда физико-химических факторов – особенностей состава, дисперсности, наличия органических веществ и т.д. Часть металлов может также включаться в кристаллическую решетку некоторых минералов (окклюдированная форма).

Разработка настоящего руководящего документа обусловлена необходимостью усовершенствования стадий пробоподготовки и выполнения измерений, а также увеличения перечня определяемых металлов.

В основу настоящей методики положен метод непламенной атомно-абсорбционной спектрометрии с предварительной минерализацией проб в микроволновой печи [1].

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ ДОЛЯ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии

Дата введения – 2014-07-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений массовой доли алюминия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, мышьяка, никеля, свинца, хрома и цинка в пробах донных отложений (далее – проба) методом атомно-абсорбционной спектрометрии в электротермическом режиме.

1.2 Диапазоны измерения массовой доли металлов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Наименование металла	Диапазоны измерения массовой доли металлов, мг/кг
Алюминий	От 10 000 до 80 000 включ.
Мышьяк	От 1 до 30 включ.
Кадмий	От 0,03 до 1,5 включ.
Кобальт	От 1 до 15 включ.
Хром	От 5 до 150 включ.
Медь	От 0,5 до 50 включ.
Железо	От 2 000 до 50 000 включ.
Марганец	От 30 до 500 включ.
Никель	От 3 до 40 включ.
Свинец	От 4 до 80 включ.
Ванадий	От 5 до 200 включ.
Цинк	От 50 до 1000 включ.

Примечания

1 При анализе проб с массовой долей металла, превышающей верхний предел, указанный в таблице 1, необходимо проводить разбавление минерализованной пробы 0,1 N азотной кислотой.

2 При определении железа и алюминия минерализованную пробу перед измерением следует разбавить в 500 раз 0,1 N азотной кислотой.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.004–91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ Р 12.1.019–2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009–83 ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021–75 ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 17.1.5.01–80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность

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 измерений для всего диапазона концентраций с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2

Наименование металла	Диапазон измерений массовой доли X, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/кг	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/кг	Показатель точности (границы погрешности методики при вероятности P=0,95) ± Δ, мг/кг
Алюминий	От 10 000 до 80 000 включ.	0,11·X	0,15·X	0,29·X
Мышьяк	От 1 до 30 включ.	0,10·X	0,14·X	0,28·X
Кадмий	От 0,03 до 1,5 включ.	0,10·X	0,14·X	0,28·X
Кобальт	От 1 до 15 включ.	0,10·X	0,14·X	0,28·X
Хром	От 5 до 150 включ.	0,10·X	0,14·X	0,28·X
Медь	От 0,5 до 50 включ.	0,09·X	0,13·X	0,26·X
Железо	От 2 000 до 50 000 включ.	0,09·X	0,13·X	0,26·X
Марганец	От 30 до 500 включ.	0,09·X	0,13·X	0,25·X
Никель	От 3 до 40 включ.	0,10·X	0,14·X	0,28·X
Свинец	От 4 до 80 включ.	0,11·X	0,15·X	0,30·X
Ванадий	От 5 до 200 включ.	0,09·X	0,13·X	0,26·X
Цинк	От 50 до 1000 включ.	0,10·X	0,14·X	0,28·X

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

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

– атомно-абсорбционный спектрометр с электротермической атомизацией и Зеемановским корректором фона (например, Agilent AA–280Z) с комплектом спектральных ламп с полым катодом для определения алюминия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, мышьяка, меди, никеля, свинца, хрома и цинка;

– 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 алюминия с массовой концентрацией ионов алюминия 1,00 мг/см^3 ГСО 8059–94;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов мышьяка с массовой концентрацией ионов мышьяка 1,00 мг/см^3 ГСО 7144–95;

– 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 цинка с массовой концентрацией ионов цинка 1,00 мг/см^3 ГСО 8053–94;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов меди с массовой концентрацией ионов меди 1,00 мг/см^3 ГСО 7998–93;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов никеля с массовой концентрацией ионов никеля 1,00 мг/см^3 ГСО 8001–93;

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

– государственный стандартный образец состава раствора ионов ванадия с массовой концентрацией ионов ванадия (V) 1,00 мг/см^3 МСО 0030:1998;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов свинца с массовой концентрацией ионов свинца 1,00 мг/см^3 ГСО 7012–93;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов кобальта с массовой концентрацией ионов кобальта 1,00 мг/см^3 ГСО 8089–94;

– государственный стандартный образец состава раствора ионов кадмия с массовой концентрацией ионов кадмия 1,00 мг/см^3 ГСО 6690–93;

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

– холодильник бытовой, обеспечивающий температурные режимы от минус 18°С до 4°С;

– аквадистиллятор ДЭ-4-2 по 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;

– микроволновая печь для минерализации проб, например, MDS-2000, с набором тефлоновых или полипропиленовых стаканов (бомб) объемом 50 см^3;

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

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

– полипропиленовые наконечники к дозаторам 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;

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

– пробирки полипропиленовые градуированные с навинчивающимися крышками вместимостью 50 см^3;

– 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 50 см^3, 100 см^3, 250 см^3, 500 см^3 по ТУ 6–19–45–74;

– ступка № 4 с наибольшим наружным диаметром 110 мм и пестик по ГОСТ 9147–80;

– сито капроновое с пластмассовым корпусом с размером ячейки (1 ± 0,1) мм.

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

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы:

– кислота плавиковая по МРТУ 6–09–4161–67, о.с.ч ;

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

– кислота соляная по ГОСТ 14261, о.с.ч ;

– вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

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

– кислота борная по ГОСТ 9656–75, х.ч.;

– аммоний фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 3771–64, х.ч ;

– 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 доли 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:

- перевод металла в раствор путем полного разложения (минерализации) проб смесью «царской водки» и плавиковой кислоты;

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

- расчет массовой доли металла в пробе.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой доли металла 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. При работе с плавиковой кислотой руки должны быть защищены резиновыми перчатками, глаза – защитными очками. Хранят плавиковую

кислоту в посуде из тефлона, полиэтилена или полипропилена, отмеривают кислоту пипетками с полиэтиленовыми наконечниками или тефлоновыми (полиэтиленовыми) пробирками.

6.5 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 (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- 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

Место отбора, период отбора, консервацию и хранение проб следует проводить в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01. Не обрабатываемые сразу пробы хранят в застегивающихся полиэтиленовых пакетах или тефлоновых емкостях с плотно закрывающейся крышкой в морозильной камере холодильника при температуре минус 20 °С. Перед анализом

пробу вымораживают или высушивают на воздухе, избегая попадания солнечных лучей, до воздушно-сухого состояния. Пробу тщательно перемешивают, отбирают навеску массой от 30 до 50 г, растирают ее в ступке и просеивают через сито.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Подготовка посуды для отбора, приготовления и хранения проб и рабочих растворов

Посуду для отбора и хранения проб и рабочих растворов следует готовить следующим образом [1]:

- тщательно вымыть водопроводной водой с моющими средствами;
- промыть водопроводной водой;
- замочить на срок от 3 до 5 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.

10.2.4. «Царская водка»

«Царскую водку» готовят путем смешивания 1 объемной части азотной и 3 объемных частей соляной кислот. Используют царскую водку в день ее приготовления.

10.3 Приготовление градуировочных растворов

10.3.1 Для приготовления рабочих и промежуточных градуировочных растворов следует руководствоваться таблицами 3, 4 и 5. Рабочий градуировочный раствор с максимальной концентрацией для измерения Cd, Pb, Cu, Ni, Cr, Mn, As, Co получают из общего (смешанного) промежуточного градуировочного раствора, приготовленного в колбе на 100 $см^3$. Если используемое средство измерений предусматривает автоматическое разбавление градуировочного раствора с максимальной концентрацией при построении графика, то для получения этого раствора следует 50 $мм^3$ промежуточного раствора довести 0,1 N раствором азотной кислоты до 50 $см^3$. При отсутствии такой возможности для получения необходимого ряда градуировочных растворов (№ 1, № 2, № 3) необходимо выполнить соответствующие разбавления раствора с максимальной концентрацией (№ 4) в соответствии с таблицей 5. Рабочие градуировочные растворы следует готовить в день их использования.

Смешанный рабочий стандартный раствор №4 для измерения массовой концентрации Al, Zn, Fe, V, Mn, Cr готовят в соответствии с таблицей 4 в колбе объемом 500 $см^3$ из основных стандартных растворов (ГСО), минуя промежуточный, доводя объем до метки 0,1 N раствором азотной кислоты. Раствор устойчив в течение 1 месяца.

Для отбора аликвот растворов используют либо дозаторы, либо пипетки градуированные, в зависимости от отбираемых объемов.

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

Таблица 3

Определяемый металл	Массовые концентрации в градуировочных растворах мкг/$дм^3$
Алюминий	20, 50, 100, 200
Ванадий	50, 125, 250, 500
Железо	40, 100, 200, 400
Кадмий	0.2, 0.5, 1.0, 2.0
Кобальт	6, 15, 30, 60
Медь	6, 15, 30, 60
Марганец	6, 15, 30, 60
Марганец	50, 125, 250, 500
Мышьяк	6, 15, 30, 60
Никель	6, 15, 30, 60
Свинец	6, 15, 30, 60
Хром	20, 50, 100, 200
Хром	2, 5, 10, 20
Цинк	50, 125, 250, 500
Примечание – Выбор диапазона концентраций марганца и хрома производится оператором в зависимости от ожидаемых концентраций в пробе.	

Таблица 4

Массовая концентрация основного градуировочного раствора, мг/дм^3	Объем колбы, см^3	Объем аликвоты основного градуировочного раствора, см^3	Массовая концентрация промежуточного (для объема колбы 100 см^3) и рабочего (для объема колбы 500 см^3) градуировочных растворов, мг/дм^3
1000	100	0,2	2,0
1000	100	2,0	20
1000	100	4,0	40
1000	100	6,0	60
1000	500	0,10	0,2
1000	500	0,20	0,4
1000	500	0,25	0,5

Таблица 5

Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора № 4 с максимальной концентрацией, мкг/дм^3	Объем колбы, см^3	Объем аликвоты рабочего градуировочного раствора №4, см^3	Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора (№ 1, № 2, № 3), мкг/дм^3
2,0	50	5,0	0,2
2,0	50	12,5	0,5
2,0	50	25.0	1,0
20	50	5,0	2,0
20	50	12,5	5,0
20	50	25,0	10,0
40	50	5,0	4,0
40	50	12,5	10,0
40	50	25,0	20,0
60	50	5,0	6,0
60	50	12,5	15,0
60	50	25,0	30,0
200	50	5,0	20,0
200	50	12,5	50,0
200	50	25.0	100,0
400	50	5,0	40,0

Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора № 4 с максимальной концентрацией, мкг/дм^3	Объем колбы, см^3	Объем аликвоты рабочего градуировочного раствора №4, см^3	Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора (№ 1, № 2, № 3), мкг/дм^3
400	50	12,5	100,0
400	50	25.0	200,0
500	50	5,0	50,0
500	50	12,5	125,0
500	50	25.0	250,0

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 аммония фосфорнокислого 5 %-го готовят растворением 5,0 г аммония фосфорнокислого в деионизированной воде с доведением объема до 100 см^3;

10.4.3 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.

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

10.5 Подготовка атомно-абсорбционного спектрометра

Включение, настройку спектрометра, юстировку ламп и графитового атомизатора производят согласно руководству по эксплуатации. Условия измерений приведены в таблице 6 [3].

11 Установление градуировочной характеристики

Установление градуировочной характеристики следует проводить перед каждой серией измерений массовой концентрации металла, а также после замены графитовой кюветы в следующей последовательности:

- проводят атомизацию раствора азотной кислоты 0,1 N с добавкой или без добавки модификатора матрицы в соответствии с таблицей 6;

- выбирают 4 градуировочных раствора (1-й, 2-й, 3-й, 4-й) с таким расчетом, чтобы диапазон массовых концентраций металла в них охватывал ожидаемый диапазон массовых концентраций в анализируемых пробах;

- градуировку спектрометра проводят, измеряя величины абсорбции градуировочных растворов в порядке возрастания массовых концентраций металлов в соответствии с таблицей 6;

- измерения абсорбции каждого градуировочного раствора следует проводить не менее двух раз и усреднять. Расхождение между измерениями не должно превышать 10 %, в противном случае установку градуировочной характеристики повторяют;

- градуировочные характеристики для каждого металла строят графически в координатах: атомная абсорбция A - массовая концентрация металла в растворе C. За величину сигнала абсорбции принимают либо высоту, либо площадь получаемого пика. Выбор оптимального режима измерений производится оператором для каждого конкретного металла.

12 Разложение (минерализация) проб

12.1 Для разложения (минерализации) навеску воздушно-сухой пробы массой от 0,15 до 0,30 г, взвешенную с погрешностью не более 0,01 г, переносят в тефлоновый или полипропиленовый стакан, входящий в комплект к микроволновой печи, добавляют 1 $см^3$ царской водки и 4 $см^3$ концентрированной плавиковой кислоты и оставляют пробу при комнатной температуре на 1 ч. Затем следует провести процедуру минерализации в соответствии с руководством по эксплуатации микроволновой печи.

После охлаждения до комнатной температуры раствор вместе с оставшимися твердыми частицами количественно переносят в мерную полипропиленовую пробирку с навинчивающейся крышкой вместимостью 50 $см^3$, куда предварительно необходимо внести 1,80 г борной кислоты в небольшом количестве деионизированной воды, и доводят объем до метки этой же водой. Встряхивают пробирку до полного растворения борной кислоты. После осаждения твердых частиц (через 10 ч или на следующий день) минерализованная проба готова к измерениям [1] .

12.2 Для подготовки холостой пробы в тефлоновый или пропиленовый стакан вносят 1 $см^3$ царской водки и 4 $см^3$ концентрированной плавиковой кислоты, после чего проводят все стадии минерализации в микроволновой печи и разбавления (включая добавку борной кислоты), что и для анализируемой пробы.

13 Порядок выполнения измерений

13.1 Аликвоты пробы и модификаторов в соответствии с таблицей 6 вводят в графитовую кювету и атомизируют в соответствии с руководством по эксплуатации спектрометра. Выбор объема аликвоты пробы в диапазоне от 10 до 70 $мм^3$ производится оператором в зависимости от ожидаемой величины аналитического сигнала; объем

аликвоты модификатора обычно составляет от 4 до 6 мм^3 на каждые 20 мм^3 пробы.

13.2 Цикл атомизации и измерение аналитического сигнала в анализируемой пробе проводят не менее двух раз.

13.3 Показания спектрометра заносят в рабочий журнал, форма которого приведена в приложении А.

13.4 Если измеренная массовая концентрация превышает максимальную массовую концентрацию на установленной градуировочной характеристике, пробу разбавляют раствором азотной кислоты 0,1 N и повторяют измерения.

13.5 Для контроля стабильности градуировочной характеристики через каждые 20 циклов атомизации измеряют абсорбцию градуировочного раствора со средней или максимальной массовой концентрацией определяемого металла. Измерения проводят дважды и усредняют. Если полученный результат отличается от величины, полученной при градуировке, более чем на 10 %, проводят повторную градуировку.

Таблица 6

Наименование металла	Длина волны, нм	Ширина щели, нм	Тип кюветы с пиролитическим покрытием	Модификатор матрицы	Температура озоления, °С	Температура атомизации, °С	Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора, мкг/дм^3			
							1-го	2-го	3-го	4-го
Алюминий	256,8	0,5	б/пл.*	$Mg(NO_3)_2$	1700	2550	20	50	100	200
Мышьяк	193,7	1,0	с пл.**	$Pd(NO_3)_2$	1500	2500	6	15	30	60
Кадмий	228,8	0,5	с пл.	$NH_4H_2PO_4$ +$Mg(NO_3)_2$ +$Pd(NO_3)_2$	850	2000	0,2	0,5	1,0	2,0
Кобальт	242,5	0,2	б/пл.*	$Mg(NO_3)_2$ +$Pd(NO_3)_2$	1100	2500	6	15	30	60
Хром***	357,9	0,2	б/пл.*	$Mg(NO_3)_2$	1650	2550	2	5	10	20
Хром	429,0	0,5	б/пл.*	$Mg(NO_3)_2$	1650	2550	20	50	100	200
Медь	324,8	0,5	б/пл.*	$Pd(NO_3)_2$	1100	2400	6	15	30	60
Марганец***	279,5	0,2	б/пл.*	$Mg(NO_3)_2$	1400	2450	2	5	10	20
Марганец	403,1	0,2	б/пл.*	$Mg(NO_3)_2$	1400	2450	50	125	250	500
Никель	232,0	0,2	б/пл.*	$Mg(NO_3)_2$ + $Pd(NO_3)_2$	1350	2450	6	15	30	60
Свинец	283,3	0,5	с пл **	$NH_4H_2PO_4$ +$Mg(NO_3)_2$ +$Pd(NO_3)_2$	800	2200	6	15	30	60
Железо	386,0	0,2	б/пл.*	$Mg(NO_3)_2$	1370	2400	40	100	200	400
Цинк	307,6	1,0	с пл.**	$Mg(NO_3)_2$	600	2000	50	125	250	500
Ванадий	318,4	0,2	б/пл.*	-	1500	270	50	125	250	500

* - без платформы;

** - с платформой Львова;

***- выбор режима определения элементов производится оператором в зависимости от ожидаемого уровня их массовых концентраций

14 Проверка приемлемости результатов параллельных измерений

14.1 Результатом измерений массовой доли металла является среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений $\bar{X}$, мг/кг, если расхождение между ними не превышает предела повторяемости r

14.2 Предел повторяемости r при измерении алюминия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, мышьяка, никеля, свинца, хрома и цинка в диапазоне массовых концентраций (таблица 2), соответствующих массовым долям в пробах (таблица 1), не должен превышать значений, указанных в таблице 7.

14.3 Если расхождение превышает предел повторяемости, выполняют повторное измерение рабочих проб. При повторном расхождении результаты анализа бракуются, а в лаборатории выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями настоящей методики измерения.

15 Вычисление результатов измерений

15.1 Если используемое средство измерений не предусматривает автоматического расчета массовой доли металла в пробе по величинам навески и объема минерализованной пробы, то для расчета используют формулу

$$X = \frac{(\overline{C} - \overline{C}_x) \cdot P \cdot V}{m}, \qquad (1)$$

где X - массовая доля металла в пробе, мг/кг (мкг/г);

$\overline{C}$ – среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений массовой концентрации металл в растворе рабочей пробы, мкг/дм^3; $\overline{C}_x$ - среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений массовой концентрации металла в растворе холостой пробы, мкг/дм^3;

P – коэффициент разбавления пробы. P=1, если не проводилось дополнительного разбавления пробы, кроме предусмотренного после минерализации;

V – объем раствора, полученный после минерализации пробы, дм^3;

m – навеска пробы, г

15.2 Последовательность проведения анализа и результаты вычислений заносят в журнал, форма которого представлена в приложении А.

Таблица 7

Наименование металла	Диапазон измерения массовой доли металла X, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, мг/кг	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, мг/кг
Алюминий	От 10 000 до 80 000 включ.	0,30·X	0,42·X
Мышьяк	От 1 до 30 включ.	0,28·X	0,39·X
Кадмий	От 0,03 до 1,5 включ.	0,28·X	0,39·X
Кобальт	От 1 до 15 включ.	0,28·X	0,39·X
Хром	От 5 до 150 включ.	0,28·X	0,39·X
Медь	От 0,5 до 50 включ.	0,25·X	0,36·X
Железо	От 2 000 до 50 000 включ.	0,25·X	0,36·X
Марганец	От 30 до 500	0,25·X	0,36·X

Наименование металла	Диапазон измерения массовой доли металла X, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) *r*, мг/кг	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) *R*, мг/кг
	включ.		
Никель	От 3 до 40 включ.	0,28·X	0,39·X
Свинец	От 4 до 80 включ.	0,30·X	0,42·X
Ванадий	От 5 до 200 включ.	0,25·X	0,36·X
Цинк	От 50 до 1000 включ.	0,28·X	0,39·X

16 Оформление результатов измерений

Результат измерений представляют в виде

$$X \pm \Delta, \qquad (2)$$

где X – массовая доля определяемого металла в пробе, мг/кг,

$\pm \Delta$ - границы характеристики погрешности результатов измерений при P=0,95 (таблица 2), мг/кг.

Если массовая доля металла ниже границы диапазона измерений, производят следующую запись: «Массовая доля металла менее (указать значение нижней границы диапазона) мг/кг».

17 Контроль качества результатов измерений

17.1 Контроль качества результатов измерений в лаборатории предусматривает проверку приемлемости результатов параллельных

измерений согласно разделу 14 и оперативный контроль процедуры измерения.

Оперативный контроль процедуры измерения проводят для каждой аналитической серии проб. Аналитическая серия включает в себя не более 20 рабочих проб, холостую пробу и образец для контроля (ОК). В качестве ОК используют референс-образцы с известной массовой долей металла и аналогичной матрицей.

17.2 При выполнении контрольной процедуры получают результат контрольного измерения аттестованной характеристики образца для контроля X и сравнивают его с аттестованным значением А.

17.2.1 Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = X - A, \quad (3)$$

где X - массовая доля металла в пробе, мг/кг;

А – аттестованное значение ОК, мг/кг

17.2.2 Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$K = \Delta, \quad (4)$$

17.2.3 Проводят сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля. Если результаты контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$K_к \leq K, \quad (5)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (5) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (5) выясняют причины,

приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

17.2.4 Результаты контроля погрешности с использованием ОК заносят в таблицу журнала, форма которого приведена в приложении Б.

17.3 Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики осуществляют в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6) и РМГ 76. Периодичность контроля и контроль стабильности результатов измерений устанавливают в Руководстве по качеству лаборатории.

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

Проект: …
Матрица: донные отложения
Дата проведения анализа…

Проба	Массовая доля металла, мг/кг (мкг/г)											
	Название металла				Название металла				Название металла…			
	C_1	C_2	C_3	$C_{ср.}$	C_1	C_2	C_3	$C_{ср.}$	C_1	C_2	C_3	$C_{ср.}$
Хол. проба												
Образец для контроля												
Раб. проба №...												
Раб. проба №...												

Приложение Б
(рекомендуемое)
Форма рабочего журнала регистрации результатов контроля погрешности с использованием образцов для контроля

Проект: …
Матрица: донные отложения
Дата проведения анализа: …

Наименование образца для контроля	Определяемый металл	Аттестованное значение металла в ОК, мг/кг	Результаты измерения, мг/кг	Результат контрольной процедуры $K_к$, мг,кг	Норматив контроля К, мг/кг

Библиография

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

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

[3] Michel Hcenig, Anne-Marie de Kersabiec. Atomisation Electrothermique en spectrometrie d'absorption atomique, Preface de Maurice PINTA, 1990.

Ключевые слова: донные отложения, массовая доля, металл, методика измерений, атомно-абсорбционная спектрометрия

Лист регистрации изменений

Номер изме-нения	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

№ 18.08.775/01.00305–2011/2013

Массовая доля металлов в донных отложениях. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии,
разработанная
федеральным государственным бюджетным учреждением «Государственный океанографический институт имени Н.Н.Зубова» (ФГБУ «ГОИН»), Кропоткинский пер., 6, г. Москва, 119034,
предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в
РД 52.10.775–2013 «Массовая доля металлов в донных отложениях. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии» (28 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**

1

Приложение
к свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений
№ 18.08.775/01.00305–2011/2013

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.10.775–2013 «Массовая доля металлов в донных отложениях. 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, мг/кг	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, мг/кг	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, мг/кг	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью P=0,95) ± Δ, мг/кг
Алюминий	От 10 000 до 80 000 включ.	0,11·X	0,15·X	0,29·X
Мышьяк	От 1 до 30 включ.	0,10·X	0,14·X	0,28·X
Кадмий	От 0,03 до 1,5 включ.	0,10·X	0,14·X	0,28·X
Кобальт	От 1 до 15 включ.	0,10·X	0,14X	0,28·X
Хром	От 5 до 150 включ.	0,10·X	0,14·X	0,28·X
Медь	От 0,5 до 50 включ.	0,09·X	0,13·X	0,26·X
Железо	От 2000 до 50 000 включ.	0,09·X	0,13·X	0,26·X
Марганец	От 30 до 500 включ	0,09·X	0,13·X	0,25·X
Никель	От 3 до 40 включ.	0,10·X	0,14·X	0,28·X
Свинец	От 4 до 80включ.	0,11·X	0,15·X	0,30·X
Ванадий	От 5 до 200 включ.	0,09·X	0,13·X	0,26·X
Цинк	От 50 до 1000 включ.	0,10·X	0,14·X	0,28·X

* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях

Т а б л и ц а 2–Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Наименование компонента	Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, мг/кг	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, мг/кг
Алюминий	От 10 000 до 80 000 включ.	0,30·X	0,42·X
Мышьяк	От 1 до 30 включ.	0,28·X	0,39·X
Кадмий	От 0,03 до 1,5 включ.	0,28·X	0,39·X
Кобальт	От 1 до 15 включ.	0,28·X	0,39·X
Хром	От 5 до 150 включ.	0,28·X	0,39·X
Медь	От 0,5 до 50 включ.	0,25·X	0,36·X
Железо	От 2000 до 50 000 включ.	0,25·X	0,36·X
Марганец	От 30 до 500 включ	0,25·X	0,36·X
Никель	От 3 до 40 включ.	0,28·X	0,39·X
Свинец	От 4 до 80 включ.	0,30·X	0,42·X
Ванадий	От 5 до 200 включ.	0,25·X	0,36·X
Цинк	От 50 до 1000 включ.	0,28·X	0,39·X

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 52.10.775–2013.

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

Начальник ЦМТР МП **А.Ф. Ковалев**

gost.e-ecolog.ru