ЦЕНТР ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ ВОДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Главный инженер
Центра исследования и
контроля воды
_____Г.Ф. Глущенкова
«11» 05 2005 г.

КАЧЕСТВО ВОДЫ

Методика выполнения измерений элементного состава питьевых, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме

ЦВ 3.18.05-2005

ФР.1.31.2005.01714

Действует с изменением № 1

Санкт-Петербург
2005

gost.e-ecolog.ru

КАЧЕСТВО ВОДЫ.

Методика выполнения измерений элементного состава питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме

Water quality. Determination of elements in water. Method by ICP-MC

1 Область применения и принцип метода

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений (МВИ) массовой концентрации алюминия, бария, бериллия, ванадия, висмута, железа, кадмия, кальция, калия, кобальта, лития, магния, марганца, меди, молибдена, мышьяка, натрия, никеля, свинца, селена, серебра, серы, стронция, сурьмы, таллия, теллура, титана, тория, цинка, фосфора, хрома, урана в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).

Методика позволяет проводить измерения содержания элементов в растворе анализируемой пробы без разбавления в следующих диапазонах:

алюминий	от	0,005	мг/дм^3	до	10	мг/дм^3
барий	от	0,001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
бериллий	от	0,0001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
ванадий	от	0,0001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
висмут	от	0,001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
железо	от	0,01	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3
кадмий	от	0,0001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
кальций	от	0,1	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3
калий	от	0,1	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3
кобальт	от	0,0001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
литий	от	0,001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
магний	от	0,1	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3
марганец	от	0,0001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
медь	от	0,001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
молибден	от	0,0001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
мышьяк	от	0,0001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
никель	от	0,0001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
натрий	от	0,1	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3
свинец	от	0,0001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
селен	от	0,001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
серебро	от	0,0001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
сера	от	1,0	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3
стронций	от	0,001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
сурьма	от	0,0001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
таллий	от	0,0001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
титан	от	0,01	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
теллур	от	0,001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
торий	от	0,0001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
цинк	от	0,001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
хром	от	0,0001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3
фосфор	от	0,05	мг/дм^3	до	10	мг/дм^3
уран	от	0,0001	мг/дм^3	до	1,0	мг/дм^3

Если определяемые массовые концентрации выше указанных верхних границ диапазонов измерений, пробу следует разбавить деионизированной водой, но не более, чем в 100 раз. Кратность разбавления должна учитываться при расчете.

Принцип метода ИСП-МС: В высокочастотную индуктивно связанную аргоновую плазму, поддерживаемую в горелке при атмосферном давлении, при помощи перистальтического насоса вводится жидкая проба в аэрозольном состоянии. В плазменном факеле горелки происходит полное испарение микрокапель аэрозоля, термическая диссоциация вещества пробы на молекулы и атомы, возбуждение и ионизация атомов, эффективность которой для большинства элементов периодической системы в ИСП оказывается близка к 100%, причем практически все ионы оказываются однократно заряженными. Через отверстие в конусе пробоотборника происходит экстракция частиц из высокотемпературной зоны плазмы и дальнейшее их прохождение через систему электронных линз и квадрупольный масс-фильтр на детектор.

Каждый химический элемент периодической системы имеет уникальный ряд стабильных изотопов, соответствующих отношению массы этого изотопа к заряду, что позволяет точно идентифицировать присутствие данного элемента в пробе методом масс-спектрометрии. Соответствующие изотопы определяемых элементов выбираются в зависимости от состава матрицы анализируемой пробы. Для устранения мешающего влияния на выбранные изотопы определяемых элементов полиатомных ионов образующихся в плазме из состава матрицы пробы, реактивов и газов плазмы, применяют октопольную ячейку, которой оснащен спектрометр (ORS).

Аналитические сигналы хранятся в памяти компьютера и используются для расчетов и контроля работы прибора.

2 Нормативные ссылки

В настоящем документе использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315-97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.

ГОСТ 12.0.004-90 ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.

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

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

ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

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 177-88 Водорода перекись. Технические условия

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

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

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10157-79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия.

ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия.

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТР 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТР 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб

Примечание – При пользовании настоящим документом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по указателю «Национальные стандарты», составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Масс-спектрометр с ионизацией в индуктивно связанной плазме модели Agilent 7500c фирмы Agilent или любой другой аналогичный, обладающий техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных.

Государственные стандартные образцы по ГОСТ 8.315 (ГСО) состава водных растворов ионов титана (IV), висмута, лития, теллура, фосфора, серы или их смеси с погрешностью аттестованного значения не более 2 %.

Примечание - При отсутствии в государственном реестре утвержденных типов СО необходимых ГСО допускается использовать аттестованные смеси водных растворов ионов элементов.

Многоэлементный стандартный водный раствор ионов железа, калия, кальция, натрия, магния, стронция, серебра, алюминия, мышьяка, бария, бериллия, кадмия, кобальта, хрома, меди, марганца, молибдена, никеля, свинца, сурьмы, селена, таллия, ванадия, цинка, тория, урана производства фирмы Agilent № 5183-4682 или любой другой аналогичный с погрешностью аттестованного значения не более 2 %.

Колбы мерные по ГОСТ 1770, 2-го класса точности.

Пипетки градуированные по ГОСТ 29227, 2-го класса точности.

Цилиндры по ГОСТ 1770.

Пробирки градуированные вместимостью 10 $см^3$ по ГОСТ 1770.

Воронка стеклянная по ГОСТ 25336.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 210 г по ГОСТ 24104.

Фильтры бумажные обеззоленные, синяя лента, например, по ТУ 6-09-1678-86 или мембранные с диаметром пор 0,45 мкм.

Стаканы химические и термически стойкие по ГОСТ 25336.

Электроплита по ГОСТ 14919.

Пробирки из фторопласта емкостью 10 $см^3$.

Кислота азотная, ос.ч. по ГОСТ 11125.

Перекись водорода по ГОСТ 177.

Вода бидистиллированная, или деионизированная (дистиллированная вода по ГОСТ 6709, перегнанная повторно или пропущенная через колонку с ионообменной смолой). Допускается использовать специализированную установку для получения деионизированной воды.

Индий металлический, х.ч.

Аргон газообразный высокой чистоты по ГОСТ 10157-79.
Гелий газообразный, чистоты не менее 99,995 %.
Холодильник бытовой.

Допускается использование других средств измерений, вспомогательного оборудования, материалов и реактивов с метрологическими характеристиками не хуже указанных.

4. Отбор и хранение проб

Общие требования к отбору проб воды установлены в ГОСТ Р 51593, ГОСТ Р 51592 и ГОСТ 17.1.5.05 и других нормативных документах, утвержденных в установленном порядке.

Пробы воды отбирают в емкости из полимерного материала объемом 0,2 - 0,5 $дм^3$. Пробы консервируют при отборе, добавляя на 0,2 $дм^3$ воды 2 $см^3$ концентрированной азотной кислоты.

Законсервированные пробы вод могут храниться в течение 1 мес при температуре не выше 10°С кроме проб, в которых должны определяться бериллий, кремний, бор или молибден, срок хранения законсервированных проб для которых не более 3 сут.

Транспортирование и хранение проб снега и льда осуществляют при минусовой температуре, исключающей таяние проб. Пробы должны быть упакованы в специальные контейнеры или полиэтиленовые мешки и доставлены в лабораторию для проведения анализа в оптимально короткие сроки.

Пробы талого льда или снега подвергаются той же консервации, что и пробы воды.

5 Подготовка к выполнению измерений

5.1 Подготовка посуды

Всю используемую для отбора, хранения, транспортирования и анализа проб посуду тщательно промывают азотной кислотой, приготовленной по 5.2.2, затем большим количеством водопроводной и (или) дистиллированной воды и ополаскивают 3 - 4 раза бидистиллированной или деионизированной водой. Не допускается обрабатывать посуду смесями, содержащими хром.

5.2. Приготовление вспомогательных растворов

Растворы готовят в вытяжном шкафу. Срок хранения растворов кислот не более 6 мес.

Кислоты, используемые для приготовления растворов, консервации и подготовки проб к анализу, должны быть особой чистоты (ос.ч.) или после суббойлинговой перегонки.

5.2.1. Приготовление раствора азотной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/$дм^3$

Для приготовления 1 $дм^3$ раствора мерным цилиндром вместимостью 50 или 100 $см^3$ отмеряют 20 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, наполовину заполненную деионизированной водой, доводят объем раствора деионизированной водой до метки и тщательно перемешивают.

5.2.2 Приготовление раствора азотной кислоты молярной концентрации 1,0 моль/$дм^3$

Для приготовления 1 $дм^3$ раствора мерным цилиндром вместимостью 100 $см^3$ отмеряют 67 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, наполовину заполненную деионизированной водой, доводят объем раствора деионизированной водой до метки и тщательно перемешивают.

5.3. Приготовление раствора внутреннего стандарта ионов индия

5.3.1 Приготовление раствора с массовой концентрацией ионов индия 1,0 г/дм^3

В стаканчике взвешивают 0,10 г металлического индия. Навеску растворяют в 10 см^3 концентрированной азотной кислоты и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Затем раствор в колбе доводят до метки деионизированной водой. Раствор перемешивают. Срок хранения раствора не более 6 мес.

5.3.2 Приготовление раствора с массовой концентрацией ионов индия 0,1 г/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят пипеткой 10 см^3 раствора ионов индия по 5.3.1, затем добавляют 2 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят объем до метки деионизированной водой. Раствор перемешивают. Срок хранения раствора не более 3 мес.

5.3.3 Приготовление раствора с массовой концентрацией ионов индия 0,5 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят 2,5 см^3 раствора ионов индия по 5.3.2, затем добавляют 10 см^3 концентрированной азотной кислоты и объем раствора в колбе доводят до метки деионизированной водой. Раствор перемешивают. Срок хранения раствора не более 1 мес.

5.4 Контроль чистоты реактивов

При приготовлении растворов необходимо контролировать чистоту применяемой для разбавления бидистиллированной или деионизированной воды, азотной кислоты и перекиси водорода. Измеренное в них по 6.3 содержание определяемых элементов не должно быть более значения нижней границы установленного диапазона измерений. В противном случае заменяют используемые реактивы.

5.5 Приготовление градуировочных растворов

5.5.1 Приготовление рабочего многоэлементного раствора.

Рабочий раствор ионов элементов готовят из основного многоэлементного стандартного водного раствора (Initial Calibration Verification Standard № 5183-4682) ионов железа, калия, кальция, натрия, магния, стронция, серебра, алюминия, мышьяка, бария, бериллия, кадмия, кобальта, хрома, меди, марганца, молибдена, никеля, свинца, сурьмы, селена, таллия, ванадия, цинка, тория, урана производства фирмы Agilent.

Массовая концентрация элементов в основном растворе:

кальций, железо, калий, магний, натрий – по 1000 мг/дм^3;

стронций – 100 мг/дм^3;

алюминий, мышьяк, барий, бериллий, кадмий, кобальт, хром, медь, марганец, молибден, никель, свинец, сурьма, селен, таллий, ванадий, цинк, торий, уран – по 10 мг/дм^3.

Для приготовления 100 см^3 рабочего многоэлементного раствора помещают 1,0 см^3 основного раствора в мерную колбу вместимостью 100 см^3, разбавляют азотной кислотой молярной концентрации 0,3 моль/дм^3, доводя объём содержимого колбы до метки. Тщательно перемешивают.

5.5.2 Приготовление градуировочных многоэлементных растворов

Градуировочные растворы готовят из рабочего многоэлементного раствора, а также из основного многоэлементного раствора. Готовят не менее двух градуировочных растворов. Для приготовления градуировочных растворов в мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают в соответствии с рекомендациями таблицы 1 Приложения «А» аликвоты рабочего многоэлементного раствора или основного многоэлементного раствора, доводят до метки азотной кислотой молярной концентрации 0,3 моль/дм^3 и тщательно перемешивают.

5.5.3 Приготовление градуировочных растворов ионов висмута, лития, теллура, титана, серы и фосфора

Градуировочные растворы каждого элемента готовят путем разбавления в мерной посуде соответствующего стандартного образца раствором азотной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/дм^3. Градуировочные растворы каждого определяемого элемента должны охватывать весь рабочий диапазон измерений его массовой концентрации в пробах. Их число должно быть не менее двух.

Процедура приготовления растворов по инструкции по применению ГСО.

5.5.4 Срок хранения градуировочных растворов

Срок хранения приготовленных растворов ионов элементов: с массовой концентрацией от 10 до 50 мг/дм^3 в плотно закрытой посуде из полимерных материалов не более 2 мес; растворов элементов с массовой концентрацией от 1 до 10 мг/дм^3 в пластиковой посуде не более 1 мес; растворов элементов с массовой концентрацией от 0,1 до 1 мг/дм^3 в плотно закрытой пластиковой посуде не более 7 сут. Растворы элементов массовой концентрации менее 0,1 мг/дм^3 готовят непосредственно перед началом измерений и используют не позднее 8 ч с момента их приготовления.

5.5.5 Холостой раствор

В качестве холостого раствора применяют раствор азотной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/дм^3 по 5.2.1.

5.6 Подготовка и градуировка спектрометра

5.6.1 Спектрометр подготавливают к работе в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации и приложением Б.

Прибор выдерживается во включенном состоянии в течение 15 - 30 минут с целью стабилизации режима работы. Перед выполнением серии измерений производится контроль параметров работы прибора в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

5.6.2 Градуировка спектрометра

Градуировку масс-спектрометра проводят каждый день перед началом измерений серии подготовленных проб, в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Для определения градуировочных характеристик по всем определяемым элементам, измеряют не менее двух раз аналитический сигнал холостого раствора по 5.5.5 и не менее двух раз аналитический сигнал градуировочных растворов элементов из каждой серии, приготовленных по 5.5.2 и 5.5.3 в порядке возрастания массовых концентраций определяемых элементов.

Определение градуировочных характеристик, обработка и хранение результатов градуировки проводится с использованием стандартного программного обеспечения, входящего в комплект прибора.

Контроль стабильности градуировочных характеристик:

Образцами для контроля стабильности градуировочных характеристик являются градуировочные растворы, приготовленные по 5.5.2, 5.5.3 и (или) контрольные растворы. В качестве контрольного раствора рекомендуется раствор с массовой концентрацией ионов элементов от 0,01 - 0,1 мг/дм^3, а для ионов кальция, магния, калия, натрия - 10 мг/дм^3.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если для каждого образца для контроля выполняется следующее условие:

$$100 \cdot |C_x - C| / C \leq G,$$

где C_x - измеренное значение массовой концентрации элемента в градуировочном растворе, мг/дм^3;

C - действительное значение массовой концентрации элемента в градуировочном растворе, мг/дм^3;

G - норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, G = 0,5·δ,

где δ - значение границ интервала, в котором относительная погрешность находится с доверительной вероятностью P = 0,95, %, (таблица 1).

Контроль градуировочной характеристики осуществляется через каждые 20 анализируемых проб. При смене реактивов, длительном перерыве работы прибора, отрицательных результатах контроля стабильности градуировочных характеристик осуществляется повторное определение градуировочных зависимостей.

5.7 Устранение мешающих влияний

Изобарические наложения в методе ИСП-МС исключаются путем выбора для анализа определяемых элементов изотопов с различными массовыми числами.

Для устранения мешающего влияния полиатомных ионов, образующихся в плазме вследствие взаимодействия аргона с составляющими анализируемой пробы (N, C, Na, Cl, S, и др.), используется октопольная ячейка (ORS), которая заполняется реакционным газом, например, гелием. Все ионы одинаковой массы имеют на входе в ячейку одинаковое распределение по энергиям. Но в силу того, что полиатомные ионы имеют больший эффективный диаметр, чем одинарные атомные ионы (например, $Ar^{40}Cl^{35+}$ и As^{75+}), то первые потеряют больше энергии, пролетая через октопольную ячейку и сталкиваясь с атомами гелия. При наличии потенциального барьера на границе октополя и квадруполя преодолеть его смогут только ионы с достаточной кинетической энергией, то есть ионы As^{75+}.

Октопольная ячейка позволяет, таким образом, определять в пробах с высоким содержанием натрия следовые количества меди (Cu^{63+} и $Ar^{40}Na^{23+}$); на фоне высокого содержания серы - небольшие содержания цинка (Zn^{66} и $S^{32}S^{34+}$) и др.

6 Выполнение измерений

6.1 Минерализация проб питьевой, природной воды и атмосферных осадков

Если пробы не были законсервированы по разделу 4, то к пробе анализируемой воды, не содержащей заметных глазом взвешенных частиц, добавляют концентрированную азотную кислоту из расчета 2,0 см^3 азотной кислоты на 200 см^3 воды, раствор тщательно перемешивают и выдерживают не менее 2 ч.

В качестве холостой пробы используют бидистиллированную или деионизированную воду с тем же количеством азотной кислоты, что и в пробе.

6.2 Минерализация проб природных и сточных вод

Пробы сточных вод или природных вод, содержащие взвешенные частицы или осадок, тщательно перемешивают. Отбирают мерным цилиндром 100 см^3 анализируемой пробы в термостойкую колбу или стакан вместимостью 150 –200 см^3. Если требуется определение растворенных форм элементов, то пробы предварительно фильтруют через мембранный фильтр или бумажный фильтр «синяя лента». Одновременно готовят холостую пробу, в которой вместо анализируемой пробы используют бидистиллированную или деионизированную воду. Далее к пробе анализируемой воды и холостой пробе прибавляют 2 см^3 концентрированной азотной кислоты и 1 см^3 перекиси водорода. Затем колбу (или стакан) с анализируемой пробой и холостой пробой нагревают в течение двух часов, избегая кипения пробы, в результате чего раствор в колбе (или стакане) упаривают до объема приблизительно 25 см^3. После охлаждения анализируемый раствор и холостую пробу доводят бидистиллированной или деионизированной водой до первоначального объема 100 см^3. В случае, если в обработанной пробе сточной воды осталась взвесь, ее удаляют фильтрованием пробы в сухую посуду.

6.3. Выполнение измерений

Пробы по 6.1 или 6.2, при помощи перистальтического насоса, подают в распылительную камеру масс-спектрометра, и в токе аргона образовавшаяся аэрозоль попадает в горелку, в которой происходит ионизация атомов. Устанавливают оптимальный режим регистрации масс-спектров и измерений в соответствии рекомендациями инструкции по эксплуатации прибора. Рабочие параметры измерений приведены в приложении «Б».

7 Вычисление результатов измерений

Расчет массовой концентрации определяемых элементов проводят при помощи программного обеспечения прибора на основании градуировочной характеристики, установленной по 5.6.2.

В случае разбавления исходной пробы, результат необходимо умножить на кратность разбавления.

8. Характеристики погрешности измерений

Методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов с характеристиками погрешности, значения которых не превышают приведенных в таблице 1.

Таблица 1.

Наименование элемента	Диапазон измерений, мг/дм^3	Стандартное отклонение промежуточной прецизионности (при различиях по факторам «время», «оператор», «оборудование»),$\sigma_{I(T,O,E)}$, %	Границы интервала, в котором относительная погрешность находится с вероятностью P= 0,95, ± δ, %
1	2	3	4
алюминий	от 0,005 до 0,05 включ. св.0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 1000 "	15 12 7	30 25 15
барий	от 0,001 до 0,05 включ. св.0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	12 10 7	30 20 15
бериллий	от 0,0001 до 0,001 включ. св.0,001 " 0,05 " св. 0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	25 12 10 7	50 30 20 15
ванадий	от 0,0001 до 0,001 включ. св.0,001 " 0,05 " св. 0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	25 12 10 7	50 30 20 15
висмут	от 0,001 до 0,05 включ. св.0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	12 7 5	30 15 10
железо	от 0,01 до 0,1 включ. св.0,1 " 1,0 " св. 1,0 " 5000 "	15 10 7	30 25 15
кадмий	от 0,0001 до 0,001 включ. св.0,001 " 0,05 " св. 0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	25 12 10 5	50 30 20 10

1	2	3	4
калий	от 0,1 до 1,0 включ.	12	30
	св.1,0 " 5000 "	7	15
кальций	от 0,1 до 1,0 включ.	12	30
	св.1,0 " 5000 "	7	14
кобальт	от 0,0001 до 0,001 включ.	20	40
	св.0,001 " 0,05 "	12	30
	св. 0,05 " 0,5 "	10	20
	св. 0,5 " 100 "	7	15
литий	от 0,001 до 0,1 включ.	12	30
	св.0,1 " 100 "	10	20
магний	от 0,1 до 5,0 включ.	10	20
	св.5,0 " 250 "	7	15
	св. 250 " 5000 "	5	10
марганец	от 0,0001 до 0,001 включ.	25	50
	св.0,001 " 0,05 "	12	30
	св. 0,05 " 0,5 "	10	20
	св. 0,5 " 100 "	7	15
медь	от 0,0001 до 0,005 включ.	20	40
	св.0,005 " 0,05 "	12	30
	св. 0,05 " 0,5 "	10	20
	св. 0,5 " 100 "	7	15
молибден	от 0,0001 до 0,001 включ.	25	50
	св.0,001 " 0,05 "	12	30
	св. 0,05 " 0,5 "	10	20
	св. 0,5 " 100 "	7	15
мышьяк	от 0,0001 до 0,001 включ.	25	50
	св.0,001 " 0,05 "	10	20
	св. 0,05 " 0,5 "	7	15
	св. 0,5 " 100 "	5	10
натрий	от 0,1 до 10 включ.	15	30
	св.10 " 1000 "	7	15
	св.1000 " 5000 "	5	10
никель	от 0,0001 до 0,001 включ.	25	50
	св.0,001 " 0,05 "	12	30
	св. 0,05 " 0,5 "	10	20
	св. 0,5 " 100 "	7	15
свинец	от 0,0001 до 0,001 включ.	25	50
	св.0,001 " 0,05 "	12	30
	св. 0,05 " 0,5 "	10	20
	св. 0,5 " 100 "	7	15
селен	от 0,001 до 0,05 включ.	12	30
	св.0,05 " 0,5 "	10	20
	св. 0,5 " 100 "	5	10
серебро	от 0,0001 до 0,001 включ.	25	50
	св.0,001 " 0,05 "	12	30
	св. 0,05 " 0,5 "	7	15
	св. 0,5 " 100 "	5	10
сера	от 1,0 до 5,0 включ.	15	35
	св.5,0 " 5000 "	10	20
стронций	от 0,001 до 0,1 включ.	12	30
	св.0,1 " 10 "	10	20
	св. 10 " 100 "	7	14

1	2	3	4
сурьма	от 0,0001 до 0,001 включ.	25	50
	св.0,001 " 0,05 "	12	30
	св. 0,05 " 0,5 "	10	20
	св. 0,5 " 100 "	7	15
таллий	от 0,0001 до 0,001 включ.	25	50
	св.0,001 " 0,05 "	12	30
	св. 0,05 " 0,5 "	10	20
	св. 0,5 " 100 "	7	15
теллур	от 0,001 до 0,05 включ.	10	25
	св.0,05 " 0,5 "	7	15
	св. 0,5 " 100 "	5	10
титан	от 0,01 до 0,5 включ.	10	20
	св.0,5 " 100 "	5	10
торий	от 0,0001 до 0,005 включ.	25	50
	св.0,005 " 0,05 "	12	30
	св. 0,05 " 0,5 "	10	20
	св. 0,5 " 100 "	7	15
уран	от 0,0001 до 0,001 включ.	25	50
	св.0,001 " 0,05 "	12	30
	св. 0,05 " 0,5 "	10	20
	св. 0,5 " 100 "	5	10
хром	от 0,0001 до 0,001 включ.	25	50
	св.0,001 " 0,05 "	12	30
	св. 0,05 " 0,5 "	10	20
	св. 0,5 " 100 "	7	15
цинк	от 0,001 до 0,05 включ.	20	40
	св.0,05 " 0,5 "	12	30
	св. 0,5 " 25 "	10	20
	св. 25 " 100 "	7	14
фосфор	от 0,05 до 0,5 включ.	12	30
	св.0,5 " 1000 "	7	15

9 Оформление и представление результатов измерений

Результаты измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевых, природных и сточных вод в документах, предусматривающих их использование, представляются в виде:

$$y \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3,$$

где y – массовая концентрация элемента в пробе, мг/дм^3;

Δ – . значение границ интервала, в котором абсолютная погрешность измерений массовой концентрации элемента находится с доверительной вероятностью P = 0,95, мг/дм^3.

Значение Δ рассчитывается по формуле:

$$\Delta = 0{,}01\ \delta\ C \qquad (5)$$

где δ - значение границ интервала, в котором относительная погрешность находится с доверительной вероятностью P = 0,95, %, (таблица 1).

10 Контроль качества результатов измерений

10.1 Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя методы контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности и контроля стабильности показателя правильности рутинного анализа. Средство контроля готовят в соответствии с 5.5.2, 5.5.3 и анализируют согласно 6.3. Значения стандартного отклонения промежуточной прецизионности при различиях по факторам «время» и «оператор», «оборудование» $\sigma_{I(T,O,E)}$ приведены в таблице 1.

Периодичность проведения контроля стабильности результатов измерений устанавливают индивидуально для каждой лаборатории в соответствии с документами по внутрилабораторному контролю качества результатов анализа.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышение предела действия или регулярное превышение предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе повторяют градуировку прибора, проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

10.2 При внедрении методики в практику работы лаборатории необходимо провести контроль точности результатов измерений массовых концентраций элементов, используя метод добавок в пробы анализируемых вод.

Для контроля берут не менее десяти проб вод разного состава, анализируемых в лаборатории. Каждую пробу делят на две части. Первую часть пробы анализируют в соответствии с 6, получая результат измерений массовой концентрации для каждого из элементов (y). Во вторую часть пробы вводят добавку. Численное значение добавки рассчитывается таким образом, чтобы полученное после введения добавки значение массовой концентрации элемента в пробе воды ($y_к$) удовлетворяло условию:

$$y_к = (1{,}5 \div 2)\, y,$$

где y - экспериментально установленное значение массовой концентрации элемента в пробе до введения добавки.

Измерение содержания элемента в пробе воды с добавкой производят в тех же условиях, что и исходной пробы воды.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$|y_к - y - \mu| \le 0{,}84 \times \sqrt{\Delta_1^2 + \Delta_2^2}$$

где μ - действительное значение массовой концентрации элемента в добавке;

Δ_1 и Δ_2 - абсолютная погрешность определения массовой концентрации элемента в пробе с добавкой и в пробе без добавки (при $P = 0{,}95$).

Значения Δ_1 и Δ_2 рассчитываются по формулам:

$$\Delta_1 = (\delta \cdot y_к)/100; \qquad \Delta_2 = (\delta \cdot y)/100$$

где δ - значения границ интервала, в котором относительная погрешность находится с доверительной вероятностью $P = 0{,}95$, % (таблица 1).

11 Требования безопасности

11.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.4.021.

11.2 Требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

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

11.4 Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности при работе со спектрометрами и нагревательными приборами в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к прибору.

11.5 Организация обучения работников безопасности труда должна производиться по ГОСТ 12.0.004.

12 Требования к квалификации оператора

Измерения по методике должны выполнять лица, имеющие квалификацию инженера-химика, владеющие техникой проведения работ в области аналитической химии и спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Разложение проб может осуществлять техник или инженер, имеющий навыки работы в химической лаборатории.

Проведение измерений должен выполнять инженер, прошедший соответствующий курс подготовки по работе со спектрометрами, освоивший данную методику и выполнивший контроль качества результатов измерений по разделу 10.

13 Условия измерений.

13.1 При подготовке к выполнению измерений и при их проведении необходимо соблюдать условия эксплуатации средств измерений и оборудования, изложенные в руководствах (инструкциях) по эксплуатации.

13.2. Помещение, в котором производятся измерения, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией и силовым электропитанием напряжением от 187 до 242 В с частотой (50 ± 1) Гц. Растворы готовят при температуре окружающей среды от 15 до 25 °С.

Приложение А

Таблица 1

Рекомендуемые массовые концентрации многоэлементных градуировочных растворов ионов элементов.
Объем всех приготавливаемых градуировочных растворов 100 см^3.

№ раствора	Символы элементов в приготавливаемых градуировочных растворах	Массовая концентрация элементов в основном или рабочем растворе, мг/дм^3	Объём отбираемой аликвоты основного или рабочего раствора, см^3	Массовая концентрация элементов в градуировочных растворах, мг/дм^3
I	1. Ag, As, Be, Cd, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, Th, V, U	0,1	0.1	0,0001
	2. Sr	1,0		0.001
	3. Fe	10		0.01
II	1. Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se Sb, Tl, Th, V, Zn, U	0,1	1,0	0,001
	2. Sr	1,0		0,01
	3. Fe, Ca, K, Na, Mg	10		0.1
III	1. Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se Sb, Tl, Th, V, Zn, U	0,1	5,0	0,005
	2. Sr	1,0		0,05
	3. Fe, Ca, K, Na, Mg	10		0,5
IV	1. Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se Sb, Tl, Th, V, Zn, U	10	0,1	0,01
	2. Sr	100		0,1
	3. Fe, Ca, K, Na, Mg	1000		1,0
V	1. Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se Sb, Tl, Th, V, Zn, U	10	1,0	0,1
	2. Sr	100		1,0
	3. Fe, Ca, K, Na, Mg	1000		10
VI	1. Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se Sb, Tl, Th, V, Zn, U	10	10	1,0
	2. Sr	100		10
	3. Fe, Ca, K, Na, Mg	1000		100

Приложение Б

Подготовка масс-спектрометра Agilent 7500с к работе.

1. Включить систему охлаждения воды и вентиляцию (В21).

2. Открыть вентиль подачи аргона.

3. Включить монитор, принтер и системный блок

4. Загрузить систему ChemStation, через иконку ICP-MS Top, расположенную на «Рабочем столе» монитора компьютера.

5. В окне ICP-MS Top выбрать Sequence , Edit Sample Log Table и заполнить таблицу, в которую вносят последовательность измерений с названиями и номерами пробирок, в которые будут залиты градуировочные растворы и анализируемые пробы. Сохранить таблицу в файле с новым именем.

6. Установить поворотный стол с пробами на ось автосамплера

7. В ICP-MS Top выбрать Instrument Control, убедиться, что прибор находится в режиме Standby.

8. Заправить и прижать силиконовые трубки в перистальтическом насосе, опустить зонд автосамплера в промывочный раствор азотной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/дм^3, трубку для подачи внутреннего стандарта в емкость, содержащую раствор индия с массовой концентрацией 0,5 мг/дм^3.

9. Включить плазму через Plasma On в окне Instrument Control. После включения плазмы обязательно убедиться в том, что жидкость из распылительной камеры отводится на слив.

10. После того, как прибор перейдет из режима Standby в Analysis, необходимо установить следующие параметры работы прибора:

- выходная мощность генератора - 1500 Вт;
- расход аргона Plasma Gas Flow - 15 л/мин;
- давление в канале подачи аргона из системы – 700±20 кПа ;
- давление аргона Carrier Gas Press – 450-600 кПа;
- скорость вращения головки перистальтического насоса – 0.12 об/с;
- степень разрежения в камере с устройствами разрежения - <530 Па;
- степень разрежения в камере анализатора - $<2*10^{-3}$ Па.

11. Масс-спектрометр выдерживается во включенном состоянии 15-20 мин с целью стабилизации режимов работы плазмы.

12. В ICP-MS Top выбрать Tune, поместить зонд автосамплера в настроечный раствор, и в окне ICP-MS Tuning выбрать функцию Autotune (автоматическая настройка).

Приложение Б

Прибор выполнит автоматическую настройку в стандартном режиме (Standard) в соответствии с Разделом 4 Инструкции по эксплуатации. Если требуется выполнение измерений в режиме обеспечения реакций, то есть использовать октопольную ячейку (Reaction Mode), тогда необходимо следовать «Указаниям по подстройке чувствительности» раздела 4 Инструкции по эксплуатации Системы Agilent 7500 ICP-MS.

13. После выполнения автоматической настройки прибор готов к работе.

Выполнение измерений

Водные растворы анализируемых проб (по 6.1 и 6.2) заливают в пробирки автомата подачи проб и вводят в спектрометр:

1. В окне ICP-MS Top выбрать Sequence и загрузить через Load подготовленную ранее по 5 таблицу «Последовательность измерений».

2. В этом же окне инициировать начало измерений через Run и присвоить имя файлу, в котором будут храниться полученные результаты.

4. Прибор начнет выполнение последовательности измерений в соответствии с порядком расположения градуировочных растворов и проб в таблице «Последовательность».

4. Градуировка спектрометра

После измерения градуировочных растворов рабочая программа компьютера построит градуировочную прямую, и последующие результаты измерений будут сохранены в памяти компьютера, в том числе и в единицах концентрации.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят аналогично пункта 5.6.2.

5. При измерении таких элементов как железо, мышьяк, селен в пробах природной воды с высоким солевым составом (более 1 г/дм^3) и пробах сточной воды следует использовать режим «обеспечения реакций» (Reaction Mode) с использованием газа-реактанта гелия (см. Раздел 4 «Инструкции по эксплуатации системы Agilent 7500 ICP-MC ChemStation (G1834B»). В процессе измерения прибор будет автоматически переходить от режима Standard к Reaction Mode. (Измененная редакция. Изменение № 1)

6. Режим «обеспечения реакций» Reaction Mode с использованием октопольной ячейки (ORS) и газа - реактанта позволяет исключить влияние массы Ar40Cl35 при определении моно изотопа As75, Ar40Ar38 - при определении изотопа Se78 и Ar40O16 – при определении изотопа Fe56.

Приложение Б

Обработка результатов измерений

1. На «Рабочем столе» программы нажать кнопку Start и через Programs войти в программу Fileview32.

2. Выбрать файл, в котором были записаны результаты выполненных измерений, и нажать кнопку Process.

3. В открывшемся окне нажать кнопку Quant Results, затем Import Data. Компьютер автоматически преобразует полученные результаты в таблицу Excel.

Выключение прибора

1. В окне ICP-MS Top выбрать Instrument Control и выключить плазму через Plasma Off. Прибор перейдет режим Standby.
2. Отжать силиконовые трубки в перистальтическом насосе.
3. Выключить систему охлаждения воды и вентиляцию (В21).
4. Закрыть вентиль подачи аргона.
5. Выключить системный блок, принтер, монитор.
6. В окне ICP-MS Top выбрать Instrument Control и выключить плазму через Plasma Off. Прибор перейдет режим Standby.
7. Отжать силиконовые трубки в перистальтическом насосе.
8. Выключить систему охлаждения воды и вентиляцию (В21).
9. Закрыть вентиль подачи аргона.
10. Выключить системный блок, принтер, монитор.

СОГЛАСОВАНО

Зам. директора С.А. Виноградов

Начальник ЛСРМА А.С. Бабаев

Ответственный исполнитель
Руководитель группы Е.Л. Пролетарская

Экспертизу провел
Начальник отдела метрологии Л.С. Котова

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Всего листов	Номера листов (страниц) с изменением, в том числе:			Номер и название документа, на основании которого вносятся изменения	Дата введения изменения	Фамилия лица, ответственного за регистрацию изменения	Подпись Дата
		измененных	новых	аннулированных				
1	2	16,17	–	–	–	12.05.07	Попова	12.02.08

Центр Исследования и Контроля Воды
аккредитован в Системе аккредитации аналитических лабораторий (центров)
Госстандарта России, № Госреестра РОСС RU.0001.510045
Метрологическая служба аккредитована на право аттестации методик выполнения измерений и проведения метрологической экспертизы документов, в том числе применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора,
№ Госреестра 01.00031-2002

195009, Санкт-Петербург, ул. Комсомола, 9
Факс (812) 542-72-38

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 070104

о метрологической аттестации
методики выполнения измерений элементного состава питьевых, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме
ЦВ 3.18.05-2005

Методика выполнения измерений элементного состава питьевых, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме,

разработанная Центром исследования и контроля воды,

регламентированная в документе:

«Качество воды. Методика выполнения измерений элементного состава питьевых, природных, сточных вод и атмосферных осадков. Метод масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме. ЦВ 3.18.05-2005»

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментального исследования МВИ и метрологической экспертизы материалов по ее разработке.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Наименование элемента	Диапазон измерений, мг/дм^3	Границы интервала, в котором относительная погрешность находится с вероятностью P= 0,95, ± δ, %
алюминий	от 0,005 до 0,05 включ. св.0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 1000 "	30 25 15
барий	от 0,001 до 0,05 включ. св.0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	30 20 15
бериллий	от 0,0001 до 0,001 включ. св.0,001 " 0,05 " св. 0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	50 30 20 15
ванадий	от 0,0001 до 0,001 включ. св.0,001 " 0,05 " св. 0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	50 30 20 15
висмут	от 0,001 до 0,05 включ. св.0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	30 15 10
железо	от 0,01 до 0,1 включ. св.0,1 " 1,0 " св.1,0 " 5000 "	30 25 15

Наименование элемента	Диапазон измерений, мг/дм^3	Границы интервала, в котором относительная погрешность находится с вероятностью P= 0,95, ± δ, %
кадмий	от 0,0001 до 0,001 включ. св.0,001 " 0,05 " св. 0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	50 30 20 10
калий	от 0,1 до 1,0 включ. св.1,0 " 5000 "	30 15
кальций	от 0,1 до 1,0 включ. св.1,0 " 5000 "	30 14
кобальт	от 0,0001 до 0,001 включ. св.0,001 " 0,05 " св.0,05 " 0,5 " св.0,5 " 100 "	40 30 20 15
литий	от 0,001 до 0,1 включ. св.0,1 " 100 "	30 20
магний	от 0,1 до 5,0 включ. св.5,0 " 250 " св.250 " 5000 "	20 15 10
марганец	от 0,0001 до 0,001 включ. св.0,001 " 0,05 " св. 0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	50 30 20 15
медь	от 0,0001 до 0,005 включ. св.0,005 " 0,05 " св. 0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	40 30 20 15
молибден	от 0,0001 до 0,001 включ. св.0,001 " 0,05 " св. 0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	50 30 20 15
мышьяк	от 0,0001 до 0,001 включ. св.0,001 " 0,05 " св. 0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	50 20 15 10
натрий	от 0,1 до 10 включ. св.10 " 1000 " св.1000 " 5000 "	30 15 10
никель	от 0,0001 до 0,001 включ. св.0,001 " 0,05 " св. 0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	50 30 20 15
свинец	от 0,0001 до 0,001 включ. св.0,001 " 0,05 " св. 0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	50 30 20 15
селен	от 0,001 до 0,05 включ. св.0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	30 20 10

195009, Санкт-Петербург, ул. Комсомола, 9
Телефон: (812) 103 0068
Факс: (812) 542 7238
E-mail: welcome@ aqua-analyt.com

Наименование элемента	Диапазон измерений, мг/дм^3	Границы интервала, в котором относительная погрешность находится с вероятностью P= 0,95, ± δ, %
серебро	от 0,0001 до 0,001 включ. св.0,001 " 0,05 " св. 0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	50 30 15 10
сера	от 1,0 до 5,0 включ. св.5,0 " 5000 "	35 20
стронций	от 0,001 до 0,1 включ. св.0,1 " 10 " св. 10 " 100 "	30 20 14
сурьма	от 0,0001 до 0,001 включ. св.0,001 " 0,05 " св. 0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	50 30 20 15
таллий	от 0,0001 до 0,001 включ. св.0,001 " 0,05 " св. 0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	50 30 20 15
теллур	от 0,001 до 0,05 включ. св.0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	25 15 10
титан	от 0,01 до 0,5 включ. св.0,5 " 100 "	20 10
торий	от 0,0001 до 0,005 включ. св.0,005 " 0,05 " св. 0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	50 30 20 15
уран	от 0,0001 до 0,001 включ. св.0,001 " 0,05 " св. 0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	50 30 20 10
хром	от 0,0001 до 0,001 включ. св.0,001 " 0,05 " св. 0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 100 "	50 30 20 15
цинк	от 0,001 до 0,05 включ. св.0,05 " 0,5 " св. 0,5 " 25 " св. 25 " 100 "	40 30 20 14
фосфор	от 0,05 до 0,5 включ. св.0,5 " 1000 "	30 15

Дата выдачи свидетельства 6 мая 2005 года

Директор Н.П. Ушаков

gost.e-ecolog.ru

...9, Санкт-Петербург, ул. Комсомола, 9
Телефон: (812) 703 0068
Факс: (812) 542 7238
E-mail: welcome@ aqua-analyt.com