ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 56219— 2014 (ИСО 17294-2:2003)

ВОДА

Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

ISO 17294-2:2003
Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of 62 elements (MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» совместно с Обществом с ограниченной ответственностью «Люмэкс-маркетинг» на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 11 ноября 2014 г. № 1536 – ст.

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 17294-2:2003 «Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Часть 2. Определение 62 элементов» (ISO 17294-2:2003 «Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 2: Determination of 62 elements») путем:

- изменения его структуры. Сравнение структуры настоящего стандарта со структурой указанного международного стандарта приведено в дополнительном приложении ДГ;
- введения дополнительных положений, фраз и слов для учета потребностей национальной экономики Российской Федерации и особенностей российской национальной стандартизации, которые выделены в тексте настоящего стандарта курсивом;
- замены единиц измерения для приведения их в соответствие с ГОСТ 8.417–2002 для системы СИ;
- замены терминов:

термины «калибровка» и «калибровочные растворы» заменены соответственно на термины «градуировка» и «градуировочные растворы» в соответствии с терминологией по ГОСТ Р 52361-2005;

термины «калибровочная кривая», «калибровочный график» заменены на термин «градуировочная характеристика»;

Исправлены опечатки, допущенные в международном стандарте в таблице 1, пунктах 6.7 и 6.9 (см. сноски)

В настоящем стандарте учтены основные нормативные требования международного стандарта ИСО 17294-1:2004 «Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Часть 1. Общие руководящие принципы» (ISO 17294-1:2004 «Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines»), на которые в отдельных разделах ИСО 17294-2:2003 даны ссылки. Требования отмечены в тексте настоящего стандарта вертикальной полужирной линией на полях.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5–2012 (подраздел 3.6).

Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте, приведены в дополнительном приложении ДД.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (gost.ru)

© Стандартинформ, 2015

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Термины и определения 3
4 Отбор проб 3
5 Сущность метода 3
6 Мешающие влияния 3
7 Условия проведения измерений 6
8 *Средства измерений, вспомогательное оборудование,* реактивы, материалы 6
9 Подготовка к *проведению измерений* 7
10 Проведение измерений 11
11 Обработка результатов *измерений* 13
12 Прецизионность *измерений* 13
13 Оформление результатов *измерений* 13
Приложение А (справочное) Результаты проведенных межлабораторных испытаний 14
Приложение ДА (справочное) Мешающие влияния сопутствующих элементов 16
Приложение ДБ (справочное) Рекомендации по выбору изотопов 21
Приложение ДВ (справочное) Оптимизация эффективности измерений 26
Приложение ДГ (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта 28
Приложение ДД (справочное) Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте 30
Библиография 31

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДА

Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Water. Determination of 62 elements by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method

Дата введения — 2016—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на питьевую (*в том числе расфасованную в емкости)*, *природную (*поверхностную *и подземную)* и сточную *(в том числе очищенную)* воду и устанавливает определение *методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой массовых концентраций (см. таблицу 1)* следующих элементов: алюминий, барий, бериллий, бор, ванадий, висмут, вольфрам, диспрозий, гадолиний, галлий, гафний, германий, гольмий, европий, золото, индий, иридий, иттрий, иттербий, кадмий, калий, кальций, кобальт, лантан, литий, лютеций, магний, марганец, медь, молибден, мышьяк, натрий, неодим, никель, олово, палладий, платина, празеодим, рений, родий, рубидий, рутений, самарий, свинец, селен, серебро, скандий, стронций, сурьма, таллий, теллур, тербий, торий, туллий, уран, фосфор, хром, цезий, церий, цинк цирконий и эрбий.

Метод также применим для определения указанных элементов в *атмосферных осадках*, минерализатах активного ила и *осадках сточных вод. Определение содержания элементов в морской воде возможно после ее разбавления водой для лабораторного анализа (см. раздел 8) до общего содержания растворенных веществ (солей) не более 2 г/дм^3.*

Рабочий диапазон определения указанных элементов зависит от матрицы пробы и возникающих мешающих влияний. В питьевой воде и относительно незагрязненных водах *предел определения* находится между 0,1 и 1,0 мкг/дм^3 для большинства элементов (таблица 1).

Предел определения большинства элементов обусловлен загрязнением холостой пробы и зависит в значительной степени от чистоты воздуха в лабораторных помещениях. *Предел определения* оказывается выше в тех случаях, когда при проведении анализа существует вероятность проявления мешающих факторов.

Таблица 1 – *Предел определения элементов* в незагрязненных водах

Элемент	Часто используемый изотоп	*Предел определения, мкг/дм^3 а)*	Элемент	Часто используемый изотоп	*Предел определения, мкг/дм^3 а)*	Элемент	Часто используемый изотоп	*Предел определения, мкг/дм^3 а)*
Ag	^{107}Ag	1	Ho	^{165}Ho	0,1	Se	^{77}Se	10
	^{109}Ag	1	In	^{115}In	0,1		^{78}Se	10
Al	^{27}Al	5	Ir	^{193}Ir	0,1		^{82}Se	10
As	^{75}As	1	K	^{39}K	50	Sm	^{147}Sm	0,1
Au	^{197}Au	0,5	La	^{139}La	0,1	Sn	^{118}Sn	1
B	^{10}B	10	Li	^{6}Li	10		^{120}Sn	1
	^{11}B	10		^{7}Li	1	Sr	^{86}Sr	0,5
Ba	^{137}Ba	3	Lu	^{175}Lu	0,1		^{88}Sr	0,3
	^{138}Ba	0,5	Mg	^{24}Mg	1	Tb	^{159}Tb	0,1
Be	^{9}Be	0,5		^{25}Mg	10	Te	^{126}Te	2
Bi	^{209}Bi	0,5	Mn	^{55}Mn	3	Th	^{232}Th	0,1
Ca	^{43}Ca	100	Mo	^{95}Mo	0,5	Tl	^{203}Tl	0,2
	^{44}Ca	50		^{98}Mo	0,3		^{205}Tl	0,1
	^{40}Ca	10	Na	^{23}Na	10	Tm	^{169}Tm	0,1
Cd	^{111}Cd	0,1	Nd	^{146}Nd	0,1	U	^{238}U	0,1
	^{114}Cd	0,5	Ni	^{58}Ni	1	V	^{51}V	1

Издание официальное

Окончание таблицы 1

Элемент	Часто используемый изотоп	*Предел определения, мкг/дм³ a)*	Элемент	Часто используемый изотоп	*Предел определения, мкг/дм³ a)*	Элемент	Часто используемый изотоп	*Предел определения, мкг/дм³ a)*
Ce	^{140}Ce	0,1		^{60}Ni	3	W	^{182}W	0,3
Co	^{59}Co	0,2	P	^{31}P c)	5,0		^{184}W	0,3
Cr	^{52}Cr	1	Pb b)	^{206}Pb	0,2	Y	^{89}Y	0,1
	^{53}Cr	5		^{207}Pb	0,2	Yb	^{172}Yb	0,2
Cs	^{133}Cs	0,1		^{208}Pb	0,1		^{174}Yb	0,2
Cu	^{63}Cu	1	Pd	^{108}Pd	0,5	Zn	^{64}Zn	1
	^{65}Cu	2	Pr	^{141}Pr	0,1		^{66}Zn	2
Dy	^{163}Dy	0,1	Pt	^{195}Pt	0,5		^{68}Zn	3
Er	^{166}Er	0,1	Rb	^{85}Rb	0,1	Zr	^{90}Zr	0,2
Eu	^{151}Eu	0,1	Re	^{185}Re	0,1			
	^{153}Eu	0,1		^{187}Re	0,1			
Ga	^{69}Ga	0,3	Rh	^{103}Rh	0,1			
	^{71}Ga	0,3	Ru	^{101}Ru	0,2			
Gd	^{157}Gd	0,1		^{102}Ru	0,1			
	^{158}Gd	0,1	Sb	^{121}Sb	0,2			
Ge	^{74}Ge	0,3		^{123}Sb	0,2			
Hf	^{176}Hf	0,1	Sc	^{45}Sc	5			

a) В зависимости от *используемого* прибора могут быть достигнуты существенно более низкие пределы.

b) Чтобы избежать ошибок за счет различного изотопного состава природного свинца, должны быть *учтены значения* сигналов от *изотопов* ^{206}Pb, ^{207}Pb и ^{208}Pb.

c) В международном стандарте допущена опечатка, которая устранена при разработке настоящего стандарта

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

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

ГОСТ 4461–77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 10929–76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11125–84 Реактивы. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14261–77 Реактивы. Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14262–78 Реактивы. Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

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

ГОСТ 29169–91 (ИСО 648-77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227–91 (ИСО 835–1–81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р 56237–2014 (ИСО 5667-5:2006) Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах

ГОСТ Р ИСО 15587-1–2014 Вода. Минерализация проб смесью азотной и соляной кислот для определения некоторых элементов

ГОСТ Р ИСО 15587-2–2014 Вода. Минерализация проб азотной кислотой для определения некоторых элементов

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

ГОСТ Р 52501–2005 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который

дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины, приведенные в *ГОСТ Р 52361.*

4 Отбор проб

4.1 Отбор проб проводят по *ГОСТ 31861, ГОСТ Р 56237 и ГОСТ 17.1.5.05. При отборе проб* следует избегать любых загрязнений, это особенно важно для анализа *элементов на уровне их* следовых и ультраследовых *концентраций*.

Массовая концентрация элементов может меняться весьма быстро после отбора проб вследствие сорбции или десорбции. Это исключительно важно, например в случае Ag, As, B, Se и Sn.

Материал емкости *для отбора проб* выбирают *в соответствии с требованиями раздела 8.*

4.2 Для определения растворенных форм элементов пробу фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. *При этом* устройство для фильтрования и фильтр *сначала* промывают несколькими порциями пробы, отбрасывая их, и затем отбирают необходимый объем фильтрата.

Добавляют 0,5 $см^3$ азотной кислоты (раздел 8) на каждые 100 $см^3$ *фильтрата* пробы. *С помощью универсальной индикаторной бумаги определяют* значение pH пробы, значение pH *должно быть* менее 2, в противном случае добавляют азотную кислоту до *достижения* требуемого значения pH.

При определении элементов, образующих соединения, имеющие тенденцию к гидролизу, например Sb, Sn, W или Zr, *отбирают отдельную пробу фильтрата, в которую* вносят 1,0 $см^3$ соляной кислоты (раздел 8) на каждые 100 $см^3$ *фильтрата. С помощью универсальной индикаторной бумаги определяют* значение pH пробы, значение pH *должно быть* менее 1; в противном случае добавляют соляную кислоту до *достижения* требуемого значения pH.

5 Сущность метода

Многоэлементное определение элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) включает в себя следующие стадии:

- введение исследуемого раствора в радиочастотную плазму (например, путем пневматического распыления), в которой процессы передачи энергии плазмы вызывают диссоциацию молекул, атомизацию и ионизацию элементов;
- извлечение ионов из плазмы с помощью дифференциального вакуумного интерфейса с интегрированной ионной оптикой и разделение ионов на основе значения отношения массы ионов к их заряду в масс-спектрометре (например, квадрупольном);
- перенос ионов через масс-сепарационное устройство (например, квадруполь) и детектирование, обычно при помощи непрерывного диодного электронного умножителя, и обработка информации об ионах системой обработки данных;
- градуировка *спектрометра* с использованием соответствующих градуировочных растворов;
- количественное определение *содержания элементов*.

Примечание – Зависимость между *значением* сигнала и массовой концентрацией *элемента* обычно линейна в пределах не менее чем пяти порядков.

6 Мешающие влияния

6.1 В ряде случаев могут возникать как изобарические, так и неизобарические мешающие влияния. Наиболее значимыми мешающими влияниями являются совпадающие массы изотопов определяемых элементов и физические *(неизобарические)* мешающие влияния от матрицы *пробы*.

Основные изобарические мешающие влияния представлены в таблице 2 (дополнительная информация *по мешающим влияниям приведена* в *приложении ДА*). Чтобы обнаружить мешающие влияния, рекомендуется при измерении использовать несколько изотопов данного элемента. Все полу-

чающиеся *по измерению этих изотопов* результаты должны быть схожими. Если для данного элемента невозможно подобрать изотоп, который не подвержен мешающим влияниям, то проводят математическую коррекцию *(6.2.2)*.

Небольшой дрейф или изменения *значений сигналов* корректируют применением элемента сравнения. В общем случае, чтобы избежать физических и спектральных мешающих влияний, массовая концентрация растворенных веществ не должна превышать 2 г/дм^3.

Некоторые мешающие влияния не проявляются в условиях холодной плазмы. Однако необходимо принять во внимание неизбежно меньшую стабильность холодной плазмы. Также некоторые мешающие влияния устраняются в реакционной ячейке спектрометра.

Таблица 2 – Основные изобарические мешающие влияния

Элемент	Изотоп	Межэлементные влияния, вызванные изобарами и двухзарядными ионами	Влияния, вызванные многоатомными ионами
Ag	^{107}Ag ^{109}Ag	—	ZrO NbO, ZrOH
As	^{75}As	—	ArCl, CaCl
Au	^{197}Au	—	TaO
B	^{11}B	—	BH
Ba	^{138}Ba	La^+, Ce^+	—
Ca	^{43}Ca	—	CNO
	^{44}Ca	—	COO
Cd	^{111}Cd	—	MoO, MoOH, ZrOH
	^{114}Cd	Sn^+	MoO, MoOH
Co	^{59}Co	—	CaO, CaOH, MgCl
Cr	^{52}Cr	—	ArO, ArC, ClOH
	^{53}Cr	Fe^+	ClO, ArOH
Cu	^{63}Cu	—	ArNa, POO, MgCl
	^{65}Cu	—	SOOH
Eu	^{151}Eu	—	BaO
	^{153}Eu	—	BaO
Ga	^{69}Ga	Ba++	CrO, ArP, ClOO
Ge	^{74}Ge	Se+	ArS, ClCl
In	^{115}In	Sn+	—
Ir	^{193}Ir	—	HfO
Mg	^{24}Mg	—	CC
	^{25}Mg	—	CC
Mn	^{55}Mn	—	NaS, ArOH, ArNH
Mo	^{98}Mo	Ru^+	—
Ni	^{58}Ni	Fe^+	CaO, CaN, NaCl, MgS
	^{60}Ni	—	CaO, CaOH, MgCl, NaCl
Pd	^{108}Pd	Cd^+	MoO, ZrO
Pt	^{195}Pt	—	HfO
Re	^{187}Re	Os^+	—
Ru	^{102}Ru	Pd^+	—
Sb	^{123}Sb	Te^+	—
Sc	^{45}Sc	—	COO, COOH
Se	^{77}Se	—	CaCl, ArCl, ArArH
	^{78}Se	Kr^+	ArAr, CaCl
	^{82}Se	Kr^+	—
Sn	^{120}Sn	Te^+	—
V	^{51}V	—	ClO, SOH, ClN, ArNH
W	^{184}W	Os^+	—
Zn	^{64}Zn	Ni^+	AlCl, SS, SOO, CaO
	^{66}Zn	Ba^{++}	PCl, SS, FeC, SOO
	^{68}Zn	Ba^{++}, Ce^{++}	FeN, PCl, ArS, FeC, SS. ArNN, SOO
Примечание – При высоких значениях массовой концентрации определяемых элементов мешающие влияния могут быть вызваны образованием других многоатомных ионов или двухзарядных ионов, которые не приведены в настоящей таблице.			

6.2 Спектральные мешающие влияния

6.2.1 Подробная информация относительно спектральных *мешающих влияний приведена* в ДА.2 (приложение ДА).

6.2.2 Изобарические элементные мешающие влияния

Изобарические элементные *мешающие влияния* вызываются изотопами разных элементов с одним и тем же номинальным значением отношения массы к заряду, которые не могут быть разделены вследствие недостаточной разрешающей способности используемого масс-спектрометра (например, ^{114}Cd и ^{114}Sn).

Мешающие изобарические влияния могут быть скорректированы путем учета влияния мешающего элемента (таблица 3). В этом случае изотопы, используемые для коррекции, *не должны подвергаться* каким-либо мешающим влияниям. Возможные варианты коррекции, *как правило,* включены в программное обеспечение к прибору.

Таблица 3 – Примеры рекомендуемых изотопов, их относительные массы и корректирующие поправки

Элемент	Рекомендуемый изотоп	*Поправка* [1)]
As	^{75}As ^{75}As	- 3,127·[I(^{77}Se) - 0,815·I(^{82}Se)] или - 3,127·[I(^{77}Se) + 0,3220·I(^{78}Se)]
Ba	^{138}Ba	- 0,0009008·I(^{139}La) - 0,002825·I(^{140}Ce)
Cd	^{114}Cd	- 0,02684·I(^{118}Sn)
Ge	^{74}Ge	- 0,1385·I(^{82}Se)
In	^{115}In	- 0,01486·I(^{118}Sn)
Mo	^{98}Mo	- 0,1106·I(^{101}Ru)
Ni	^{58}Ni	- 0,04825·I(^{54}Fe)
Pb	^{208}Pb	+I(^{207}Pb)+I(^{206}Pb)
Se	^{82}Se	- 1,009·I(^{83}Kr)
Sn	^{120}Sn	- 0,01344·I(^{125}Te)
V	^{51}V	- 3,127·[I(^{53}Cr)-0,1134·I(^{52}Cr)]
W	^{184}W	- 0,001242·I(^{189}Os)

[1)] *- Поправку следует прибавить к значению интенсивности сигнала, соответствующей массе рекомендуемого изотопа (см. уравнение (Д.А.1)).*

6.2.3 Изобарические *мешающие* влияния за счет многоатомных ионов

Многоатомные ионы образуются из компонентов плазмы, реагентов и матрицы *пробы* (например, влияние ^{40}Ar^{35}Cl и ^{40}Ca^{35}Cl на ^{75}As). Примеры корректирующих уравнений приведены в таблице 3, а информация о значимости мешающих влияний *(выраженной через условную массовую концентрацию определяемого элемента) на примере растворов* Na, K, Ca, Mg, Cl, S, P (100 мг/дм^3) и Ba (1000 мкг/дм^3) - в таблице 4. Мешающее влияние особенно значимо для ряда элементов (например, As, Cr, Se, V).

Рекомендуется регулярная проверка *мешающего* влияния для конкретного прибора.

В случае *математической коррекции с использованием корректирующих поправок (таблица 3)* необходимо принять во внимание, что мешающее влияние зависит как от настройки плазмы (например, степени образования оксидов), так и от массовой концентрации мешающего элемента.

Таблица 4 – Значимые мешающие влияния растворов Na, K, Ca, Mg, Cl, S, P (100 мг/дм^3) и Ba (1000 мкг/дм^3)

Элемент	Изотоп	Условная массовая концентрация [a)], мкг/дм^3	Тип мешающего влияния многоатомными ионами
As	^{75}As	1,0	ArCl
Co	^{59}Co	От 0,2 до 0,8	CaO, CaOH
Cr	^{52}Cr	1,0 1,0	ClOH ArC
	^{53}Cr	5,0	ClO
Cu	^{63}Cu	От 1,0 до 3,0 От 1,0 до 1,6	ArNa POO
	^{65}Cu	2,0 2,0 2,0	ArMg POO SOOH
Ga	^{69}Ga	От 1,0 до 25 0,3 1,0	Ba^{++} ArP ClOO
	^{71}Ga	От 0,2 до 0,6	ArP
Ge	^{74}Ge	0,3 0,3	ClCl ArS
Mn	^{55}Mn	3,0 3,0 3,0	KO NaS NaS
Ni	^{58}Ni	2,5	CaO, CaN
	^{60}Ni	От 3 до 12	CaO, CaOH
Se	^{77}Se	10	ArCl

Окончание таблицы 4

Элемент	Изотоп	Условная массовая концентрация [a], мкг/дм^3	Тип мешающего влияния многоатомными ионами
V	^{51}V	От 1 до 5 1,0	ClO, ClN SOH
Zn	^{64}Zn	7 3 8 1	ArMg CaO SS, SOO POOH
	^{66}Zn	2,0 5 4 2	$ArMgBa^{++}$ SS, SOO PCl Ba^{++}
	^{68}Zn	50 4	ArS, SS, SOO Ba^{++}
[a] Мешающее влияние не отмечено вплоть до указанных *массовых* концентраций, однако следует это проверить *для конкретного прибора*.			

6.3 Неспектральные *мешающие* влияния *приведены в* Д.А.3 (приложение Д.А).

6.4 Для определения элементов на следовом и ультраследовом уровне *массовых концентраций в анализируемой пробе воды* реактивы должны быть соответствующей чистоты. Концентрация аналита или мешающих веществ в *реактивах* и воде *для лабораторного анализа (раздел 8)* должна быть пренебрежимо малой по сравнению с наиболее низкими значениями концентраций *этого элемента, определяемых в анализируемой пробе*.

Для минимизации мешающих влияний за счет *многоатомных ионов* для консервации и минерализации проб рекомендуется использовать азотную кислоту.

7 Условия проведения измерений

Лаборатории, проводящие анализ, и требования к компетентности испытателей, должны соответствовать ГОСТ ИСО/МЭК 17025.

Чрезвычайно важно, чтобы испытания, проводимые в соответствии с настоящим стандартом, выполнялись обученным персоналом.

Предупреждение — Персонал, использующий настоящий стандарт, должен быть знаком с надлежащей лабораторной практикой. Настоящий стандарт не предусматривает ознакомление персонала со всеми проблемами безопасности, связанными с его применением. Пользователь несет ответственность за соблюдение соответствующих требований, касающихся безопасности и охраны здоровья, в соответствии с национальным законодательством.

8 *Средства измерений, вспомогательное* оборудование, реактивы, материалы

Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), пригодный для многоэлементного и изотопного анализов. Спектрометр должен обеспечивать сканирование в области масс (m/z) от 5 до 240 атомных единиц массы с разрешением, *обеспечивающим* ширину пика не более 1 атомной единицы массы на высоте, составляющей 5 % от высоты пика. Прибор должен быть снабжен системой детектирования со стандартным или расширенным динамическим диапазоном.

Масс-флоу контроллер подачи газа в распылитель. Желательны также масс-флоу контроллеры для газа плазмы и вспомогательного газа. Охлаждаемая водой распылительная камера может иметь преимущество в снижении некоторых типов мешающих влияний (например, за счет многоатомных оксидных форм).

Примечание – Плазма очень чувствительна к *нестабильности* скорости газового потока.

Распылитель с перистальтическим насосом переменной скорости.

Примечание – Использование перистальтического насоса для подачи раствора в распылитель не является необходимым для ряда распылителей, однако его наличие желательно почти во всех случаях, чтобы обеспечить меньшую зависимость подачи раствора от его состава. Во всех современных приборах насос для подачи образца используется.

Система подачи аргона высокой чистоты, например более 99,99 %.

Колбы мерные 2-100-2, *2-200-2,* 2-500-2, 2-1000-2 *по ГОСТ 1770.*

Цилиндры мерные 1-25-2, 1-50-2, 1-100-2, 1-250-2, 1-500-2 или любого другого исполнения по ГОСТ 1770.

Пипетки *градуированные 1-1-2-0,5;* 1-1-2-1; *1-1-2-5;* 1-1-2-10; 1-1-2-25 *или других типов и исполнений по ГОСТ 29227.*

Пипетки *с одной отметкой 1-2-10; 1-2-20; 1-2-25 или других исполнений по ГОСТ 29169.*

Примечание – Допускается использовать:
- пипеточные дозаторы, что позволяет готовить градуировочные растворы меньших объемов;
- автоматические устройства для разбавления (дилютер).

Стандартные образцы (СО) состава растворов элементов *с аттестованным значением массовой концентрации* 1000 мг/дм^3 (для Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Tb, Te, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr)* *с относительной погрешностью аттестованного значения не более ± 2 %.*

Примечания:
1 Применяют готовые как одноэлементные, так и многоэлементные растворы в соответствии с инструкцией, устанавливающей используемые кислоты и способ приготовления. Допускаются СО состава растворов элементов с другими концентрациями (например, 100 мг/дм^3).
2 СО стабильны в течение более 1 года, но для гарантии их стабильности следует соблюдать рекомендации изготовителя.

Стандартные образцы (СО) состава растворов хлорид-, сульфат- и фосфат-ионов элементов с аттестованным значением массовой концентрации 1000 мг/дм^3 с относительной погрешностью аттестованного значения не более ± 2 %.

Конические колбы (колбы Эрленмейера), например вместимостью 100 см^3 *по ГОСТ 25336.*

Емкости для отбора и хранения проб и растворов.

Примечание – Стабильность проб, *исходных,* стандартных и градуировочных растворов *(раздел 9)* в значительной степени зависит от материала емкости, *который* должен быть выбран в соответствии со спецификой применения. Для определения элементов в очень низких концентрациях нельзя использовать стекло или поливинилхлорид (ПВХ). Вместо них рекомендуется использовать емкости из перфторалкокси, полифторэтиленпропилена или кварца. Для определения элементов в более высоких концентрациях для отбора проб допускаются емкости из полиэтилена высокого давления или политетрафторэтилена. В любом случае необходимо проверить приемлемость выбранных емкостей, *например путем анализа фоновых градуировочных растворов (9.5), приготовленных и хранящихся в проверяемых емкостях.*

Универсальная индикаторная бумага.

Фильтры мембранные с диаметром пор 0,45 мкм.

Вода *для лабораторного анализа* по *ГОСТ Р 52501* степени чистоты 1 (для подготовки проб и растворов).

Азотная кислота *по ГОСТ 4461, х. ч., для подготовки посуды (9.1); по ГОСТ 11125, ос. ч., - для подготовки проб и приготовления растворов.*

Соляная кислота *по ГОСТ 14261, ос. ч.*

Серная кислота *по ГОСТ 14262, ос. ч.*

Ортофосфорная кислота, ос. ч.

Пероксид водорода *по ГОСТ 10929 с массовой долей пероскида водорода* 30 %, х. ч.

Примечание – Следует обратить внимание на то, что пероксид водорода часто бывает стабилизирован фосфорной кислотой.

9 *Подготовка к проведению измерений*

9.1 Подготовка *емкостей*

Емкости из перфторалкокси, полифторэтиленпропилена или кварца очищают горячей концентрированной азотной кислотой *(раздел 8)* в замкнутой системе *и затем ополаскивают несколько раз водой (раздел 8).*

Непосредственно перед использованием все стеклянные емкости тщательно промывают горячим раствором азотной кислоты (см. 9.9) и затем ополаскивают несколько раз водой (раздел 8).

Каждую партию мембранных фильтров, наконечников для дозаторов, одноразовых емкостей проверяют на наличие загрязнений, *например анализируя фоновый градуировочный раствор (см. 9.5).*

* В международном стандарте допущена опечатка. которая устранена при разработке настоящего стандарта.

9.2 Исходные растворы хлорид-, сульфат- и фосфат-ионов *с массовой концентрацией* 1000 мг/дм^3

В качестве исходных растворов хлорид-, сульфат- и фосфат-ионов используют соответствующие стандартные образцы (СО) состава водных растворов этих ионов.

Допускается использовать *иные* готовые растворы, *например стандарт-титры, а также стандартные образцы с иными значениями массовой концентрации* ионов(например, 10 г/дм^3).

9.3 *Приготовление* многоэлементных стандартных растворов

В зависимости *от анализируемой пробы* могут потребоваться различные многоэлементные стандартные растворы. В общем случае, готовя многоэлементые стандартные растворы, следует учитывать химическую совместимость и возможность гидролиза компонентов. Особое внимание следует уделить тому, чтобы избежать *нежелательных* химических реакций (например, осаждения).

Приведенные ниже примеры учитывают также различную чувствительность масс-спектрометров.

Многоэлементные *стандартные* растворы стабильны в течение нескольких месяцев при хранении в темном *месте*. Это не относится к многоэлементным стандартным растворам, которые имеют склонность к гидролизу, в частности растворы Bi, Mo, Sn, Sb, Te, W, Hf и Zr.*

9.3.1 Многоэлементный *стандартный* раствор А *с массовой концентрацией каждого из следующих элементов*:

- As, Se - 20 мг/дм^3,
- Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, La, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, Tl, U, V, Zn – 10 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью *100* см^3 вносят пипетками по *2,0* см^3 каждого из *СО состава* растворов элементов (As, Se) (раздел 8) и по *1,0* см^3 каждого из *СО состава* растворов элементов (Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr. Cs, Cu, La, Li, Mn. Ni, Pb, Rb, Sr, Th, Tl, U, V, Zn) (раздел 8), добавляют *1,0* см^3 азотной кислоты (раздел 8), доводят до метки водой (раздел 8) и переносят в емкость для хранения *(раздел 8).*

Примечание – *Допускается приготовление меньшего объема многоэлементного стандартного раствора А путем пропорционального уменьшения объема мерной колбы и аликвот СО состава растворов элементов.*

Многоэлементные стандартные растворы с большим числом элементов могут быть использованы при условии проверки того, что эти растворы стабильны и не происходит химических реакций *(например, осаждения).* Проверку *стабильности растворов* рекомендуется проводить через несколько дней после *их* приготовления (иногда образование осадка может произойти *уже* после приготовления раствора) *следующим образом: готовят градуировочные растворы (9.4) и измеряют массовую концентрацию элементов в этих растворах по 10.4, при этом измеренная массовая концентрация элемента должна совпадать с заданной по процедуре приготовления.*

9.3.2 Многоэлементный *стандартный* раствор В *с массовой концентрацией каждого из элементов* (Au, Mo, Sb, Sn, W, Zr) 5 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят пипетками 2,5 см^3 каждого из *СО состава* растворов элементов (Au, Mo, Sb, Sn, W, Zr) (раздел 8), добавляют 40 см^3 соляной кислоты (раздел 8), доводят до метки водой (раздел 8) и переносят в емкость для хранения *(раздел 8).*

9.3.3 Раствор внутреннего стандарта

Выбор элементов сравнения для раствора внутреннего стандарта зависит от пробы анализируемой *воды, при этом массовые* концентрации *этих элементов* в пробах должны быть пренебрежимо малыми. Для подобной цели подходящими признаны элементы In, Lu, Re, Rh и Y.

Например, *в качестве раствора внутреннего стандарта* может быть использован раствор *с массовой концентрацией элементов* (Y, Re) 5 мг/дм^3, *приготовленный следующим образом: в* мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вносят пипетками по 5 см^3 каждого *из СО состава* растворов элементов (Y, Re) (раздел 8), добавляют 10 см^3 азотной кислоты (раздел 8), доводят до метки водой *(раздел 8)* и переносят в емкость для хранения (раздел 8).

Общие требования к выбору элементов сравнения для растворов внутреннего стандарта приведен в ДВ.3 (приложение ДВ).

---

* В международном стандарте допущена опечатка. которая устранена при разработке настоящего стандарта.

9.4 *Приготовление* многоэлементных градуировочных растворов

Массовые концентрации *элементов* в градуировочных растворах должны быть такими, чтобы обеспечить перекрывание рабочего диапазона.

В общем случае, диапазон *массовых концентраций элементов в градуировочных растворах* должен перекрывать рабочий диапазон от 0,1 до 50 мкг/дм^3 или его часть.

Если определение проводят после предварительной минерализации *пробы* (9.10.2), то матрица многоэлементных градуировочных растворов А (9.4.1) и В (9.4.2) должна соответствовать матрице минерализатов.

Приготовленные градуировочные растворы А (9.4.1) и В (9.4.2) переносят в соответствующие емкости для хранения *(раздел 8).*

Следует определить максимальный *срок хранения конкретных* градуировочных растворов и *в течение этого срока* регулярно проверять их стабильность. *При этом следует иметь в виду, что* вследствие весьма низких массовых концентраций *элементов в градуировочных растворах* их следует заменять свежеприготовленными растворами не реже *одного* раза в месяц, а для элементов, склонных к гидролизу *(9.3),* - более часто, *кроме того* в особых случаях необходимо ежедневное приготовление растворов.

9.4.1 Многоэлементные градуировочные растворы А

Многоэлементные градуировочные растворы А готовят путем *ступенчатого* разбавления многоэлементного стандартного раствора А (9.3.1) *с использованием пипеток и мерных колб (раздел 8).* Перед доведением *водой (раздел 8) до метки* добавляют азотную кислоту из расчета 10 см^3 азотной кислоты *(раздел 8)* на 1000 см^3 раствора и, если необходимо, то добавляют раствор внутреннего стандарта (9.3.3) до *требуемой* концентрации *его* элементов *в градуировочном растворе*, например 50 мкг/дм^3.

На каждой ступени разбавление стандартного раствора должно быть не более чем в 100 раз. Например, 5 см^3 многоэлементного стандартного раствора А разбавляют водой в мерной колбе вместимостью 100 см^3, добавляя перед доведением раствора до метки водой 1 см^3 азотной кислоты (раздел 8). Затем отбирают от 0,1 до 5 см^3 полученного промежуточного раствора в мерные колбы вместимостью 50 см^3, добавляют в каждую колбу по 0,5 см^3 азотной кислоты (раздел 8) и доводят до метки водой. Массовая концентрация As и Se в приготовленных градуировочных растворах составляет от 2 до 100 мкг/дм^3, а остальных элементов, перечисленных в 9.3.1, – от 1 до 50 мкг/дм^3.

9.4.2 Многоэлементные градуировочные растворы В

Многоэлементные градуировочные растворы В готовят путем *ступенчатого* разбавления многоэлементного стандартного раствора В (9.3.2) *с использованием пипеток и мерных колб (раздел 8).* Перед доведением *водой (раздел 8) до метки* добавляют соляную кислоту из расчета 5 см^3 соляной кислоты (раздел 8) на 1000 см^3 раствора и, если необходимо, то добавляют раствор внутреннего стандарта (9.3.3) до *требуемой* концентрации *его* элементов *в градуировочном растворе*, например 50 мкг/дм^3.

На каждой ступени разбавление стандартного раствора должно быть не более чем в 100 раз. Например, 5 см^3 многоэлементного стандартного раствора В разбавляют водой в мерной колбе вместимостью 100 см^3, добавляя перед доведением раствора до метки водой 0,5 см^3 соляной кислоты (раздел 8). Затем отбирают от 0,2 до 10 см^3 полученного промежуточного раствора в мерные колбы вместимостью 50 см^3, добавляют в каждую колбу по 0,25 см^3 соляной кислоты (раздел 8) и доводят до метки водой. Массовая концентрация элементов, перечисленных в 9.3.2, в приготовленных градуировочных растворах составляет от 1 до 50 мкг/дм^3.

9.5 *Приготовление* фоновых градуировочных растворов

Для приготовления фоновых градуировочных растворов используют азотную (соляную) кислоту только квалификации «ос. ч.». Необходимо убедиться в том, что фоновые уровни аналитов являются незначимыми по отношению к результатам анализа. *С этой целью анализируют фоновые градуировочные раствор согласно 10.4 и убеждаются в том, что пики изотопов определяемых элементов либо отсутствуют, либо их высота не превышает 20 % их высоты в градуировочном растворе по 9.4.1 или 9.4.2 минимальной концентрации.*

Растворы готовят в день использования.

9.5.1 Фоновый градуировочный раствор А

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, изготовленную, например, из перфторалкокси или полифторэтиленпропилена, вносят 0,5 $см^3$ азотной кислоты (раздел 8), и доводят объем до метки водой (раздел 8). Если необходимо, то перед доведением *водой до метки* добавляют раствор внутреннего стандарта (9.3.3) до *требуемой* концентрации *его* элементов *в фоновом градуировочном растворе*, например 50 $мкг/дм^3$.

Если определение проводят после предварительной минерализации (9.10.2), то матрица фонового градуировочного раствора А должна соответствовать матрице минерализатов.

9.5.2 Фоновый градуировочный раствор В

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, изготовленную, например, из перфторалкокси или полифторэтиленпропилена, вносят 1,0 $см^3$ соляной кислоты (раздел 8), и доводят объем до метки водой (раздел 8). Если необходимо, то перед доведением *водой до метки* добавляют раствор внутреннего стандарта (9.3.3) до *требуемой* концентрации его элементов *в фоновом градуировочном растворе*, например 50 $мкг/дм^3$.

Если определение проводят после предварительной минерализации (9.10.2), то матрица фонового градуировочного раствора В должна соответствовать матрице минерализатов.

9.6. Оптимизационный раствор

Оптимизационный раствор применяют для градуировки шкалы масс и оптимизации условий функционирования спектрометра, например для настройки максимальной чувствительности при минимальной степени образования оксидов и минимального образования двухзарядных ионов.

Раствор должен содержать элементы, перекрывающие весь диапазон массовых концентраций определяемых элементов, а также элементов, особо склонных к образованию оксидов или двухзарядных ионов. Например, рекомендуется оптимизационный раствор, содержащий Mg, Cu, Rh, In, Ba, La, Ce, U и Pb. Элементы Li, Be и Bi являются менее подходящими, поскольку имеют тенденцию *задерживаться в системе ввода проб*.

Примечание – *Рекомендации по выбору изотопов приведены в приложении ДБ.*

Массовая концентрация элементов, используемых для приготовления оптимизационного раствора, должна быть выбрана таким способом, чтобы она позволяла достичь *значения сигнала* более чем 10000 импульсов/с.

Для приготовления оптимизационного раствора отбирают необходимые для выполнения приведенного условия объемы стандартных образцов состава раствора соответствующих элементов (раздел 8) вносят пипетками в мерную колбу вместимостью, например, 100 $см^3$, добавляют 1 $см^3$ азотной кислоты (раздел 8), доводят до метки водой (раздел 8) и переносят в емкость для хранения (раздел 8).

Срок хранения раствора – не более 3 мес.

9.7 *Приготовление* матричного раствора

Матричные растворы применяют для определения корректирующих факторов в соответствующих уравнениях. Следует убедиться *(9.5)* в том, что фоновые уровни аналитов в матричном растворе являются незначимыми по отношению к результатам анализа.

Матричный раствор может быть следующего состава:

- (Ca^{2+}) *массовой концентрации* 200 $мг/дм^3$;
- (Cl^-) *массовой концентрации* 300 $мг/дм^3$;
- (PO_4^{3-}) *массовой концентрации* 25 $мг/дм^3$;
- (SO_4^{2-}) *массовой концентрации* 100 $мг/дм^3$.

В мерную колбу вместимостью, *например 50* $см^3$, вносят *10* $см^3$ *СО состава* раствора *кальция* (раздел 8), *15* $см^3$ исходного раствора хлорид-ионов, (9.2), *1,25* $см^3$ исходного раствора фосфат-ионов (9.2) и *5* $см^3$ исходного раствора сульфат-ионов (9.2), добавляют 10 $см^3$ азотной кислоты (раздел 8), доводят до метки водой *(раздел 8)* и переносят в емкость для хранения (раздел 8).

Срок хранения раствора – не более 1 года.

***9.8 Приготовление раствора соляной кислоты молярной концентрации* 0,2 моль/$дм^3$**

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 500 - 600 $см^3$ воды (раздел 8), приливают 17 $см^3$ соляной кислоты (раздел 8), доводят до метки водой (раздел 8), тщательно перемешива-

ют и переносят в емкость для хранения (раздел 8).

Срок хранения раствора – не более 6 мес.

9.9 Приготовление 10 %-ного раствора азотной кислоты

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 500 - 600 см^3 воды (раздел 8), приливают 100 см^3 азотной кислоты (раздел 8), доводят до метки водой (раздел 8), тщательно перемешивают и переносят в емкость для хранения (раздел 8).

Срок хранения раствора – не более 6 мес.

9.10 Подготовка проб *к измерениям*

9.10.1 *Подготовка проб для* определения массовой концентрации растворенных форм элементов без минерализации

Для анализа используют подкисленный фильтрат пробы (см. 4.2).

9.10.2 *Подготовка проб для* определения общей массовой концентрации *элементов* после минерализации

Массовая концентрация элемента *после минерализации пробы* не во всех случаях отражает его общую *(суммарную)* массовую концентрацию. Вместо нее может определяться лишь та часть, которая соответствует применяемому способу минерализации для данного набора элементов.

Рекомендуется минерализация азотной кислотой, проводимая согласно ГОСТ Р ИСО 15587-2. Если выбрана *смесь соляной и азотной кислот*, то *минерализацию* проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 15587-1, при этом должно быть принято во внимание возможное мешающее влияние, вызванное высоким содержанием хлорида.

Некоторые элементы и соединения (например, силикаты и оксид алюминия) не полностью переходят в раствор при использовании *данных* процедур *минерализации*.

Примечание – *При проведении минерализации азотной кислотой в открытых системах рекомендуется в процессе нагревания добавлять пероксид водорода (от 1 до 3 см^3) для обесцвечения минерализата.*

При определении олова может быть использован следующий способ минерализации:

Добавляют 0,5 см^3 серной кислоты (раздел 8) и 0,5 см^3 пероксида водорода (раздел 8) к 50 см^3 гомогенизированной *путем перемешивания и встряхивания* пробы *анализируемой* воды.

Выпаривают смесь до *образования* паров SO_3 *и дают ей охладиться.*

В случае неполной минерализации после охлаждения добавляют небольшой объем воды (раздел 8), снова добавляют пероксид водорода (раздел 8) и повторяют *выпаривание*.

Растворяют остаток *от выпаривания* в *растворе* соляной кислоты (9.8) и доводят объем до 50 см^3 водой *(раздел 8).*

Если опытным путем установлено, что элемент может быть определен количественно без минерализации, то минерализацию не проводят.

9.10.3 Подготовка холостой пробы

В качестве холостой пробы используют воду (раздел 8) в том же объеме, что и проба анализируемой воды. В холостую пробу добавляют такие же количества реактивов, как при консервации пробы (раздел 4) и затем обрабатывают так же, как и исследуемую пробу.

10 Проведение измерений

10.1 Общие положения

Настраивают параметры ИСП-МС в соответствии с руководством *(инструкцией)* по эксплуатации *прибора. Прибор выдерживают во* включенном состоянии *и зажженной плазмой* примерно 30 мин до начала измерений.

Перед началом каждой серии измерений контролируют *параметры работы прибора в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации,* проверяют чувствительность и стабильность *работы* с использованием оптимизационного раствора (9.6). Проверку разрешения и градуировку *шкалы масс* проводят с периодичностью, *установленной в руководстве (инструкции) по эксплуатации конкретного прибора*.

Настраивают прибор с помощью оптимизационного раствора (9.6) для минимизации мешающих влияний (например, образования оксидов, двухзарядных ионов) при обеспечении достаточной чувствительности.

Примечания:

1 Чувствительность определения зависит от ряда параметров (поток распылителя, мощность генератора, напряжение на линзах и т. д.). *При определении ряда элементов* оптимальные инструментальные настройки *для каждого элемента* не могут быть достигнуты одновременно.

2 Для метода ИСП-МС соотношение между измеренным *откликом детектора* и значением массовой концентрацией элемента линейно в пределах нескольких порядков значения, что позволяет использовать градуировочные характеристики для количественного определения *содержания элементов в пробах анализируемой воды.*

3. При рутинных измерениях следует регулярно проверять линейность градуировочных характеристик. Проверка может быть выполнена по стандарту [1].

Определяют время промывки, зависящее от длины трубок, по которым проба поступает в распылитель; в случае больших вариаций измеренных массовых концентраций в растворах увеличивают время промывки.

Рекомендуется использовать раствор внутреннего стандарта (9.3.3), который добавляют в матричный раствор (9.7), во все многоэлементные градуировочные растворы (9.4), фоновые градуировочные растворы (9.5), *а также* во все измеряемые растворы. Массовая концентрация элементов внутреннего стандарта должна быть одной и той же во всех растворах. При этом массовая концентрация 50 мкг/дм^3 часто является *оптимальной*.

Общие требования к оптимизации настройки параметров ИСП-МС и эффективности измерений приведена в приложении ДВ.

10.2 Градуировка *прибора*

При первичной оценке аналитической системы, *а в дальнейшем после ремонта прибора или его длительного простоя или по результатам проверки стабильности градуировочной характеристики (10.4)* устанавливают градуировочную характеристику для каждого определяемого элемента, используя не менее чем пять измерительных точек (например, фоновый градуировочный раствор и четыре градуировочных раствора).

При ежедневной работе достаточно использовать один фоновый *градуировочный* раствор и один или два градуировочных раствора, однако *при этом* проверяют *стабильность градуировочных характеристик* с использованием стандартного образца или образца для внутреннего контроля *(10.4)*.

Примечание – Когда наблюдаются неприемлемые некорректируемые матричные эффекты, должен быть использован *метод стандартных* добавок аналита [см. ДА.3.5.4 (приложение ДА)]. Это, однако, не корректирует спектральные мешающие влияния

Типичная процедура состоит в следующем.

Готовят и измеряют фоновый градуировочный раствор (9.5) и многоэлементные градуировочные растворы (9.4). В соответствии с *руководством* (инструкцией) по эксплуатации прибора устанавливают градуировочную характеристику *для каждого определяемого элемента*. Каждая *градуировочная* точка должна представлять собой среднеарифметическое значение не менее чем двух повторных измерений.

Принимают во внимание возможное несоответствие изотопного состава *ряда элементов* в градуировочных и измеряемых растворах (например, это существенно для Li, Pb, U).

10.3 Измерение матричного раствора для оценки корректирующих факторов

Для оценки и уточнения корректирующей поправки *(см. таблицу 3),* регулярно в серии измерений *(например, через каждые 20 проб)* измеряют матричный раствор (9.7).

10.4 Измерение проб

После установления градуировочной характеристики измеряют холостые пробы и пробы *анализируемой воды, подготовленные по 9.10.*

Периодически (например, после каждых 10 проб) проверяют *стабильность градуировочной характеристики* при помощи, не менее одного стандартного образца или одного образца для внутреннего контроля, *используя критерии, рекомендованные изготовителем прибора и/или установленные в лаборатории.* При необходимости градуировку *прибора* проводят *по 10.2* заново.

Некоторые элементы (например, Ag, B, Be, Li, Th) очень медленно вымываются из системы ввода образцов, *что может приводить к загрязнениям последующих проб (так называемый «эффект памяти»).* После *измерений растворов, содержащих эти элементы*, следует проверить *полноту вымывания* путем измерения фонового градуировочного раствора (9.5).

11 Обработка результатов *измерений*

Массовые концентрации каждого элемента определяют с помощью программного обеспечения прибора, *выполняя* для каждого элемента следующие *процедуры*:

- вносят поправку в значение *сигнала* используя данные табл. 3;
- определяют массовую концентрацию элементов в пробах по *значению сигнала* с помощью градуировочных характеристик;
- корректируют результаты, с учетом массовых концентраций фоновых градуировочных растворов, и включая все стадии разбавления в расчет результата. Если пробу подвергали минерализации (9.10.2) , то вводят поправку, если это необходимо, на холостую пробу (фоновый раствор при минерализации).

Результаты анализа выражают максимально возможным числом значащих цифр, приемлемых с точки зрения прецизионности измеренных значений.

Примеры

1 медь (Cu) - 0,142 мг/дм^3.

2 кадмий (Cd) - 0,50 мкг/дм^3.

12 Прецизионность *измерений*

Результаты проведенных межлабораторных испытаний приведены в таблицах А.1 – А.3 (приложение А).

13 Оформление результатов *измерений*

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025 с указанием:

a) ссылки на настоящий стандарт;

b) полной идентификации пробы;

c) результатов измерений (раздел 11);

d) подготовки проб *с указанием способа минерализации (в случае проведения);*

e) любых отклонений от метода настоящего стандарта и подробного описания всех факторов, которые могли повлиять на результат.

Приложение А
(справочное)

Результаты проведенных межлабораторных испытаний

А.1 Межлабораторные сравнительные испытания, проведенные в Германии в 1997 г., привели к результатам, представленным в таблицах А.1 – А.3. Описание матрицы образцов приведено в А.2.

Таблица А.1 – Данные по прецизионности для матрицы поверхностной воды[a), b)]

Элемент	*l*	*n*	o, %	$\overline{X}$, мкг/дм^3	σ_R, мкг/дм^3	CV воспроизводимости, %	σ_r, мкг/дм^3	CV повторяемости, %
As	37	145	3,3	6,90	0,954	13,8	0,432	6,3
Ba	38	149	5,7	41,1	2,53	6,1	1,04	2,5
Cd	37	147	5,2	5,75	0,491	8,5	0,234	4,1
Co	38	151	2,6	2,33	0,269	11,6	0,140	6,0
Cr	38	151	0,0	3,39	0,634	18,7	0,294	8,7
Cu	38	151	2,6	26,7	2,02	7,6	0,93	3,5
Mn	39	155	2,5	205,0	13,2	6,4	5,9	2,9
Mo	38	150	2,6	4,45	0,402	9,0	0,187	4,2
Ni	35	137	11,0	5,44	0,786	14,5	0,397	7,3
Pb	39	155	2,5	13,6	1,13	8,3	0,64	4,7
Sn	34	132	3,6	1,19	0,241	20,3	0,157	13,2
Sr	40	158	0,0	117,0	8,1	6,9	3,4	3,0
Tl	31	124	8,1	0,272	0,0460	16,9	0,0292	10,7
V	33	129	8,5	1,15	0,311	27,0	0,121	10,5
Zn	36	143	7,7	27,6	2,56	9,3	1,43	5,2

[a)] В поверхностной воде были также найдены сурьма (среднеарифметическое значение – 0,33 мкг/дм^3) и цирконий (среднеарифметическое значение 0,98 мкг/дм^3). В обоих случаях не был достигнут удовлетворительный коэффициент вариации воспроизводимости.

[b)] Все данные соответствуют определению массовой концентрации растворенных элементов (10.1).

Примечание – *В таблице приняты следующие обозначения*:

l – число лабораторий;

n – число значений *результатов измерений*;

o – процент исключенных результатов;

$\overline{X}$ – среднеарифметическое результатов измерений;

σ_R – стандартное отклонение воспроизводимости;

CV – коэффициент вариации;

σ_r – стандартное отклонение повторяемости.

Таблица А.2 – Данные по прецизионности для матрицы минерализата в *смеси соляной и азотной кислот*

Элемент	*l*	*n*	o, %	$\overline{X}$, мкг/дм^3	σ_R, мкг/дм^3	CV воспроизводимости, %	σ_r, мкг/дм^3	CV повторяемости, %
As	37	145	3,3	20,1	4,36	21,7	1,44	7,2
Ba	37	147	7,0	437,0	19,6	4,5	11,7	2,7
Cd	37	141	5,4	2,11	0,542	25,7	0,227	10,8
Co	39	154	2,5	145,0	8,4	5,8	5,7	3,9
Cr	38	151	5,0	363,0	24,1	6,6	12,3	3,4
Cu	38	150	5,1	3334,0	239,6	7,2	117,0	3,5
Mn	39	155	2,5	1029,0	73,2	7,1	36,4	3,5
Mo	39	154	2,5	15,2	1,14	7,5	0,57	3,7
Ni	37	146	8,2	184,0	17,4	9,4	7,2	3,9
Pb	37	146	7,6	793,0	49,0	6,2	27,9	3,5
Sb	36	143	7,7	170,0	12,5	7,4	5,5	3,2
Sn	38	150	2,6	415,0	37,4	9,0	16,3	3,9
Sr	40	155	1,3	89,9	6,21	6,9	3,37	3,8
Tl	29	112	6,9	0,276	0,0765	27,7	0,0494	17,9
V	36	140	5,4	44,0	8,87	20,2	2,06	4,7
Zn	38	150	2,6	711,0	58,1	8,2	32,9	4,6
Zr	31	117	7,1	2,87	0,752	26,2	0,403	14,0

Примечание – Обозначения – см. таблицу А.1.

Таблица А.3 – Данные по прецизионности и выходу для синтетического стандарта *(А.2.2)*

Элемент	*l*	*n*	о, %	μ, мкг/дм^3	$\overline{X}$, мкг/дм^3	Выход, %	σ_R, мкг/дм^3	CV воспроизводимости, %	σ_r, мкг/дм^3	CV повторяемости, %
As	37	146	5,2	192,0	186,0	97,1	14,8	7,9	6,4	3,4
Ba	37	147	7,5	8,0	7,90	98,8	0,580	7,3	0,319	4,0
Cd	34	135	12,9	2,0	1,98	99,1	0,190	9,6	0,135	6,8
Co	40	159	0,0	42,0	41,5	98,8	3,02	7,3	1,55	3,7
Cr	36	142	7,8	9,0	9,35	103,9	1,986	21,2	0,721	7,7
Cu	39	155	0,0	48,0	48,2	100,3	3,83	8,0	1,64	3,4
Mn	39	155	2,5	97,0	95,3	98,2	6,52	6,8	3,05	3,2
Mo	37	146	8,2	7,0	6,85	97,8	0,474	6,9	0,256	3,7
Ni	40	157	1,3	93,0	91,2	98,0	8,55	9,4	3,91	4,3
Pb	36	142	8,4	6,0	6,43	107,2	0,491	7,6	0,287	4,5
Sb	39	154	0,0	114,0	114,0	99,9	11,1	9,8	4,0	3,5
Sn	38	149	3,2	120,0	117,0	97,9	8,4	7,1	4,2	3,5
Sr	40	157	1,3	24,0	23,3	97,1	1,66	7,1	1,07	4,6
Tl	31	121	14,8	0,9	0,892	99,1	0,0597	6,7	0,0419	4,7
V	35	138	12,7	245,0	240,0	97,9	26,9	11,2	11,3	4,7
Zn	39	155	0,0	183,0	188,0	102,5	17,2	9,2	7,1	3,8
Zr	31	119	7,8	4,0	4,47	111,8	0,967	21,6	0,334	7,5
Примечание – μ – приписанное значение. Остальные обозначения – см. таблицу А.1.										

А.2 Матрицы образцов для испытаний

А.2.1 Поверхностная вода

Поверхностная вода для межлабораторных сравнительных испытаний (см. таблицу А.1) была отобрана из небольшого источника, находящегося в долине немецкой горной цепи Гарц (Нижняя Саксония). Образец был гомогенизирован и отфильтрован через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Затем к нему была добавлена концентрированная азотная кислота до 1 % (по объему). Показатели, *характеризующие матрицу воды*, приведены в таблице А.4.

Таблица А.4 – Матрица поверхностной воды, использованной для межлабораторных сравнительных испытаний

Параметр или ион	Единица измерений	Результат
Значение pH		6,2
Электропроводность (25°C)	мкСм/см	310
Кальций (Ca^{2+})	мг/дм^3	30,0
Магний (Mg^{2+})	мг/дм^3	4,6
Натрий (Na^{+})	мг/дм^3	41,0
Калий (K^{+})	мг/дм^3	5,6
Железо (Fe^{2+})	мг/дм^3	1,7
Хлорид (Cl^{-})	мг/дм^3	25,0
Сульфат (SO_4^{2-})	мг/дм^3	28,0
Нитрат (NO_3^{-})	мг/дм^3	10,5
Гидрокарбонат (HCO_3^{-})	мг/дм^3	141

Были внесены добавки следующих элементов с использованием соответствующих стандартных образцов *состава* одноэлементных растворов (раздел 8):

- мышьяк,
- бериллий,
- висмут,
- кадмий,
- цезий,
- хром,
- галлий,
- селен,
- таллий,
- уран.

А.2.2 Синтетический стандарт

Синтетический стандарт *(проба воды известного состава)* для межлабораторных сравнительных испытаний (см. таблицу А.3) был приготовлен разбавлением соответствующих стандартных образцов *состава* одноэлементных растворов (раздел 8). Было добавлено 10 см^3 соляной кислоты (раздел 8) на 1000 см^3 раствора и затем раствор доведен до требуемого объема водой (раздел 8).

Приложение ДА*
(справочное)

Мешающие влияния сопутствующих элементов

ДА.1 Общие сведения

Сопутствующие элементы, присутствующие в пробе, могут создавать мешающие влияния, например, *приводить к* систематическим погрешностям при измерении *значения* сигнала от *данного элемента*.

Мешающие влияния подразделяют на спектральные и неспектральные. Спектральные мешающие влияния действуют на *значение сигнала* аддитивно (вызывая параллельный сдвиг аналитической функции), если они не отделены от пика массы аналита. Они вызываются моно- и многоатомными ионами, имеющими то же отношение m/z**, что и аналит. Спектральные влияния, вызванные моно- и многоатомными ионами, называются также изобарическими мешающими влияниями. Неспектральные мешающие влияния, обычно называемые матричными эффектами, воздействуют мультипликативно (изменяют наклон градуировочной характеристики) и приводят к изменению чувствительности вследствие изменений состава элементов в измеряемых растворах.

ДА.2 Спектральные мешающие влияния

Д.А.2.1 Спектральные мешающие влияния могут вызывать:

a) изотоп другого элемента, имеющий ту же самую массу, что и изотоп аналита, например ^{58}Fe (мешающий) и ^{58}Ni (аналит);

b) многоатомные ионы, иначе называемые молекулярными ионами. Во многих случаях эти ионы содержат аргон (плазменный газ) и/или кислород, имеющий своим источником воду распыляемого раствора. Хлориды также играют значительную роль в образовании мешающих многоатомных ионов. Примерами являются $^{40}Ar^{35}Cl^+$ (мешающее влияние на $^{75}As^+$) и $^{44}Ca^{16}O^+$ (мешающее влияние на $^{60}Ni^+$);

c) ионы с двойным зарядом, например Ba^{2+} (мешающее влияние на ^{65}Cu, ^{66}Zn, ^{67}Zn и ^{68}Zn).

Многоатомные ионы могут образоваться в плазме из составляющих ее компонентов или за счет неполной диссоциации молекул либо в области интерфейса, особенно на граничных слоях охлаждающего устройства конусов семплера и скиммера.

Мешающие влияния от многоатомных ионов обычно оценивают отношением CeO^+/Ce^+ при распылении раствора церия. Значение этого отношения должно быть менее 0,5 %. Для некоторых типов приборов наблюдаются уровни значений до 2 % - 3 %. Отношение BaO^+/Ba^+, применяемое некоторыми изготовителями приборов, как правило, в 20 раз ниже, чем отношение CeO^+/Ce^+ и поэтому не рекомендуется к использованию. Уровень дважды заряженных ионов обычно характеризуется отношениями Ce^{2+}/Ce^+ или Ba^{2+}/Ba^+. Типичные значения отношений составляют от 1 % до 3 %. Отношение числа двухзарядных ионов для Ba, как правило, в 1,5 - 2 раза выше, чем для Ce, в силу меньшего значения второго потенциала ионизации (IP2) для Ba (10,0 эВ по сравнению с 10,85 эВ для Ce).

ДА.2.2 Возможные *способы* устранения мешающих влияний многоатомных ионов

Мешающие влияния многоатомных ионов могут быть исключены следующими *способами*:

a) уменьшением водяной нагрузки на плазму, что приводит к уменьшению уровня всех мешающих влияний, обусловленных оксидами. Это может быть достигнуто несколькими способами:

- охлаждением распылительной камеры до 2 °C – 5 °C;
- десольватацией аэрозоля с использованием холодильника и/или (полупроницаемой) мембраны. Однако использование мембранной десольватации может также привести *как* к потерям аналита за счет проницаемости мембраны по отношению к летучим формам аналита, так и *загрязнению проб определяемыми элементами;*

b) минимизацией концентрации хлоридов в распыляемых растворах путем исключения использования соляной кислоты. Для подкисления растворов или минерализации проб рекомендуется использовать азотную кислоту. Использование мембранной десольватации может значительно снизить уровень связанных с хлором мешающих влияний, поскольку мембрана проницаема для *хлористого водорода* (HCl). Растворы должны быть подкислены азотной кислотой;

c) оптимизацией условий измерений с целью получения максимального отношения *значения* сигнала аналита к *значению* сигнала от помехи. Оптимизируемыми параметрами являются мощность плазмы, скорость потока газа-носителя, скорость введения пробы, глубина отбора пробы (расстояние между горелкой и вершиной конуса семплера) и т. п. Этот метод может быть также приемлем для снижения влияния уровня мешающих влияний от двухзарядных ионов;

d) добавлением молекулярных газов типа H_2, N_2, CH_4 и т. д. к газу-распылителю, вспомогательному газу, газу плазмы или ко всем газам, что в ряде случаев приводит к уменьшению мешающего влияния;

e) добавлением этанола и схожих спиртов к пробе для уменьшения мешающего влияния $ArCl^+$;

** Приложение ДА соответствует разделу 6 международного стандарта ИСО 17294-1:2004.*

*** m/ z – отношение массы иона к его заряду.*

f) моделированием спектра с использованием изотопного распределения аналитов и всех соответствующих мешающих форм. Однако в диапазоне масс между 50 и 90 присутствует слишком много компонентов, а также ряд моноизотопных элементов, чтобы можно было достичь однозначного решения. Для других диапазонов масс этот способ приводит к уменьшению мешающего влияния;

g) использованием экранированной горелки и/или условий холодной плазмы в некоторых случаях;

h) использованием *корректирующих* поправок для анализа элементов (ДА.2.3);

i) использованием реакционной ячейки;

j) использованием ИСП-МС высокого разрешения.

ДА.2.3 *Корректирующие* поправки для анализа элементов

Использование *корректирующих* поправок для анализа элементов основано на предположении, что число образующихся молекулярных (и двухзарядных) ионов является фиксированной долей от числа родительских ионов, присутствующих в плазме независимо от вариации состава пробы и небольших вариаций условий в плазме. *Например*, число образующихся ионов ClO^+ (мешающее влияние на $^{51}V^+$ и $^{53}Cr^+$) является постоянной долей от числа ионов Cl^+ (родительский ион). Путем измерения сигнала от ClO^+ (при массе 51) и от Cl^+ (при массе 35) для стандартного образца состава раствора хлорида и деления первого значения на второе может быть рассчитан корректирующий множитель *f*. Для пробы неизвестного состава *вклад* ClO^+ может быть вычислен путем измерения сигнала от $^{35}Cl^+$ и умножения его значения на *f*. Скорректированный сигнал для ^{51}V (из общего сигнала для массы 51 вычитают *вклад* от ClO^+) рассчитывают по формуле

$$I_{(^{51}V)} = I_{(51)} - f \cdot I_{(^{35}Cl)} \ , \qquad \text{(ДА.1)}$$

где *I* - сигнал для соответствующей массы или указанного изотопа;

f - корректирующий множитель.

Значение вклада от ClO^+ может быть использовано в качестве корректирующей поправки аналогично таблице 3 *(6.2.2).*

Однако следует заметить, что лишь нетто сигнал* от мешающего иона следует использовать для расчета *f*. При наличии фона, например для хрома при массе 52 (вызванного $^{36}Ar^{16}O^+$ и $^{40}Ar^{12}C^+$), для расчета соответствующего множителя *f* это значение сигнала фона необходимо вычесть из значения сигнала раствора для проверки мешающих влияний (*далее* - раствор ICS) для массы 52.

Пример – $^{35}Cl^{16}O^1H+$ оказывает мешающее влияние на $^{52}Cr^+$.

Корректирующий множитель *f* может быть также найден методом проб и ошибок (подбором *f* в уравнении (ДА.1) для определяемого элемента и повторной обработкой данных). *При этом добиваются того, чтобы вычисляемое* значение *массовой* концентрация *аналита* в растворе, содержащем *только* мешающий компонент, было бы равно нулю по отношению к фону.

В приложении ДБ приведены варианты возможных спектральных мешающих влияний *для различных изотопов элементов.*

Раствор ICS не должен содержать аналита. Очень часто это не выполняется, поскольку для приготовления растворов ICS используют относительно высокие концентрации солей. Даже высокочистые химические реактивы очень часто содержат некоторое количество аналита. В этой ситуации точная коррекция для многоизотопных элементов может быть проведена путем сравнения результата (в единицах концентрации) для изотопа аналита, подверженного мешающим влияниям, с результатом, полученным для изотопа аналита, не подверженного мешающим влияниям. Подбор *f* и повторная обработка могут привести к тому, что результат анализа для изотопа, подверженного мешающему влиянию, станет равным значению результата анализа для изотопа, не подверженного влиянию. «Не подверженный влиянию» в данном случае означает, что отсутствуют мешающие влияния от многоатомных ионов, образованных только из принятых во внимание элементов. Однако другие многоатомные ионы могут, в свою очередь, оказывать мешающее влияние, делая этот изотоп непригодным для количественного анализа *в других ситуациях.*

Наиболее сложная ситуация возникает тогда, когда аналит присутствует в растворе ICS и все пригодные к использованию изотопы аналита (изотопы с достаточно высокой распространенностью**) подвергаются мешающему влиянию многоатомных ионов

одного и того же мешающего элемента. *Например,* для никеля (как аналита) и кальция (как мешающего элемента) изотопы ^{58}Ni, ^{60}Ni, ^{61}Ni и ^{64}Ni подвержены мешающему влиянию от $^{42}Ca^{16}O^+$, $^{44}Ca^{16}O^+$, $^{44}Ca^{16}O^1H^+$ и $^{48}Ca^{16}O^+$ соответственно, в то время как ^{62}Ni имеет слишком низкую распространенность для надежного количественного определения никеля на низких уровнях. Выбор *корректирующего множителя* должен быть осуществлен таким образом, чтобы результаты для ^{58}Ni и ^{60}Ni (в единицахконцентрации) были бы одинаковыми (результаты для ^{61}Ni и ^{64}Ni оказываются несоответствующими, т. к. их распространенности слишком малы), а отношение корректирующих множителей для ^{58}Ni и ^{60}Ni равно приблизительно 0,31. Последнее есть отношение распространенностей изотопов ^{42}Ca и ^{44}Ca, выраженное через отношение *вкладов* в мешающее влияние от $^{42}Ca^{16}O^+$ и $^{44}Ca^{16}O^+$.

---

* Сигнал от иона за вычетом сигнала фона

*** Под распространенностью изотопа понимают его относительную массовую долю в природной смеси изотопов данного элемента.*

Для изобарических мешающих влияний (например, от ^{114}Sn на ^{114}Cd) корректирующий множитель может быть в принципе вычислен из соотношения величин сигналов для указанных изотопов. Однако, вследствие эффектов дискриминации масс (различный отклик по отношению к тому же самому числу ионов различных масс) рекомендуется *использовать следующую процедуру* для проведения *f*.

Для однозначного определения какой мешающий (родительский) элемент вызывает мешающее влияние и подгонки значений корректирующего множителя следует приготовить растворы *для оценивания мешающего влияния таким образом, чтобы они одновременно не содержали элементы, влияющие* на определенный аналит (один и тот же *изотоп* или иные изотопы). Например, Na (который оказывает мешающее влияние на ^{63}Cu за счет $^{40}Ar^{23}Na$) нельзя смешивать с кальцием (который оказывает мешающее влияние на ^{65}Cu за счет $^{48}Ca^{16}O^{1}H$). Всего требуется семь растворов ICS для выполнения этого требования (таблица ДА.1).

В таблице ДА.1 приведен пример набора растворов ICS. Точный состав этих растворов (элементы и концентрации) должен соотноситься с типом анализируемой пробы. Могут быть добавлены другие мешающие компоненты, например редкоземельные элементы, при условии, что они не нарушают упомянутое выше требование. Na в растворе ICS4 может быть исключен (за счет добавления HCl вместо NaCl) в зависимости от типа пробы, поскольку присутствие Na влияет на скорость образования многоатомных ионов на основе хлора и, как следствие, на значение корректирующего множителя *f*.

К раствору ICS4 могут быть добавлены другие компоненты (см. таблицу ДА.1), такие как магний и кальций (соответствие матриц – по ДА.3.5.1).

Т а б л и ц а ДА.1 – Пример состава набора растворов для проверки мешающих влияний

Раствор	Мешающий элемент[a]	*Массовая* концентрация	Изотоп, подверженный мешающему влиянию	Изотоп аналита, применяемый для коррекции[b]
ICS1	Mg	50 мг/дм^3	^{57}Fe	(^{54}Fe)
			^{64}Zn, ^{66}Zn	^{68}Zn
			^{65}Cu	^{63}Cu
ICS2	Ca	200 мг/дм^3	^{57}Fe	(^{54}Fe)
			^{58}Ni, ^{60}Ni, ^{61}Ni	–
			^{64}Zn	^{66}Zn
			^{65}Cu	^{63}Cu
			^{82}Se	(^{77}Se)
	Mo	50 мкг/дм^3	^{111}Cd - ^{114}Cd	–
ICS3	S	200 мг/дм^3	^{48}Ti - ^{50}Ti	^{47}Ti
			^{64}Zn, ^{66}Zn	^{68}Zn
			^{65}Cu	^{63}Cu
			^{82}Se	(^{77}Se)
ICS4	Cl (в виде NaCl)	500 мг/дм^3	^{51}V	–
			^{52}Cr, ^{53}Cr	–
			^{75}As	–
			^{82}Se	(^{77}Se)
	Si	20 мг/дм^3	^{31}P	–
			^{45}Sc	–
			^{68}Zn	^{66}Zn
	Mg (нитрат)[c]	10 мг/дм^3	^{43}Ca, ^{44}Ca	–
ICS5	Fe	10 мг/дм^3	^{58}Ni	^{60}Ni
	Br	10 мг/дм^3	^{82}Se	(^{77}Se)
	Ba	1 мг/дм^3	^{65}Cu	^{63}Cu
			^{66}Zn - ^{68}Zn	^{64}Zn
	Sr	2 мг/дм^3	–	–
ICS6	C	500 мг/дм^3	^{45}Sc	–
			^{52}Cr	^{53}Cr
	Na	20 мг/дм^3	^{63}Cu	^{65}Cu
	Sn	20 мкг/дм^3	^{112}Cd, ^{114}Cd	(^{111}Cd)
ICS7	Ti	1 мг/дм^3	^{63}Cu, ^{65}Cu	–
			^{64}Zn, ^{66}Zn	^{68}Zn

[a] См. *таблицу ДБ.1 (приложение ДБ)*.

[b] Изотопы в скобках подходят в меньшей степени для коррекции при расчете *корректирующего множителя f* вследствие низкой чувствительности, высокого фона и т. д.

[c] Для *обеспечения* соответствия матриц *(ДА.3.5.1, приложение ДА)*.

ДА.3 Неспектральные мешающие влияния

ДА.3.1 Неспектральные мешающие влияния, обычно называемые матричными эффектами, возникают в процессе распыления, в плазме и в области интерфейса и линз. Эти типы мешающих влияний включают также блокирование распылителя, инжекторной трубки у горелки и конуса семплера, вызванные высокими концентра-

циями растворенных веществ или распылением органических растворителей (для последних - в основном блокирование конуса семплера углеродом).

ДА.3.2 Мешающие влияния в процессе распыления

Различия в вязкости, поверхностном натяжении и плотности между раствором пробы и градуировочными растворами, обусловленные различием в количестве и типе растворенных веществ, типе кислоты или ее концентрации могут создавать различие в скорости подачи раствора, эффективности распыления и распределении размера капель аэрозоля. Это может привести к различию *сигналов* для той же самой концентрации в растворе пробы и градуировочном растворе. Температурные различия между растворами могут вызвать тот же самый эффект. Использование перистальтического насоса может уменьшить эффекты, обусловленные различиями в скорости подачи раствора.

Другие причины различий заключаются в летучести различных химических форм, в которых элемент может существовать в подлежащих измерениями растворах, например сульфид /сульфат, йод/йодид или йодат, *элементарная*/ионная ртуть, а также в присутствии растворенных газов типа CO_2 или оксидов азота в растворе пробы или минерализатах.

ДА.3.3 Мешающие влияния в плазме

В плазме матрица может вызвать изменение степени ионизации аналитов. Это имеет место в особенности для таких элементов, как Cd, Zn, As, Se, Hg и т. д. с высоким значением (первого) потенциала ионизации, которые не полностью ионизируются в плазме. Элементы с первым потенциалом ионизации равным примерно 8 эВ почти полностью (более чем на 90 %) ионизированы и поэтому меньше подвержены воздействию матричных эффектов в плазме. В большинстве случаев наблюдается уменьшение сигнала аналита. Положительный матричный эффект (возрастание чувствительности) наблюдается для элементов типа As и Se в присутствии соединений, содержащих углерод.

ДА.3.4 Мешающие влияния в области интерфейса/линз

В области интерфейса/линз происходит разделение положительно и отрицательно заряженных частиц (положительно заряженные ионы и отрицательно заряженные электроны). Положительно заряженные ионы фокусируются в области линз, однако они отталкиваются друг от друга и некоторые из них отклоняются от оптимального пути через область линз и не попадают на детектор (эффект пространственного *распределения* заряда). Ионы легких элементов в присутствии большого числа ионов тяжелых элементов могут отталкиваться в большей степени, чем в противоположной ситуации и в большей степени подвергаться матричному эффекту.

ДА.3.5 Способы возможного устранения неспектральных мешающих влияний (матричных эффектов)

ДА.3.5.1 Уменьшение матричных эффектов за счет обеспечения соответствия матриц

Основной способ уменьшения матричных эффектов в ИСП-МС состоит в обеспечении соответствия матриц, т. е. в обеспечении эквивалентности состава градуировочных растворов и растворов проб (*в части* концентрации основных компонентов). *Однако,* даже когда матрица имеет более или менее постоянный состав и достижение соответствия матриц возможно*, например путем добавления кислоты* в пробу и *во все используемые при анализе растворы*, этот подход оказывается рискованным, *т. к.* химические реактивы (соли и т. п.), добавленные к градуировочному раствору со следовой концентрацией элемента, могут быть загрязнены аналитом (аналитами) или вызвать спектральные мешающие влияния. Поэтому рекомендуется добавлять лишь малые количества матричных компонентов к градуировочному раствору. Для As и Se может быть добавлена галактоза (ДА.3.3).

Другие способы достижения матричного соответствия состоят в следующем:

- растворы проб приводят к комнатной температуре, если они хранились при более низкой температуре;
- если раствор пробы содержит растворенные газы, то их удаляют барботированием инертного газа *(например,* азота или аргона), путем кипячения (или нагревания) на водяной бане, либо ультразвуком;
- разбавляют пробу.

ДА.3.5.2 Уменьшение матричных эффектов путем использования элементов сравнения (внутренних стандартов)

Для уменьшения матричных эффектов используют элемент сравнения (внутренний стандарт). Ко всем измеряемым растворам прибавляют раствор элемента сравнения постоянной концентрации и *значение сигнала* от аналита делят на *значение сигнала* от элемента сравнения. Все дальнейшие расчеты корректируют с использованием этого отношения. Элемент сравнения используют почти *всегда* при работе *методом* ИСП-МС.

По отношению к матричным эффектам в плазме коррекция *с использованием внутреннего стандарта* иногда менее эффективна. *Например,* наибольшие матричные эффекты наблюдаются для Zn и Cd - элементов, имеющих первый потенциал ионизации (IP1) 9,4 и 9,0 эВ соответственно. С другой стороны в присутствии углерода большой положительный матричный эффект может наблюдаться для As и Se (ДА.3.3) элементов также с высоким первым потенциалом ионизации. Лучшая коррекция наблюдается при использовании элемента сравнения с *близким значением* IP1. Наиболее подходящим является теллур со значением IP1, равным 9,01 эВ. Однако, например, для цинка этот элемент не удовлетворяет второму требованию, предъявляемому к элементу сравнения, согласно которому масса *элемента сравнения* должна быть близка к массе аналита для минимизации различий в матричных эффектах, которые зависят от массы и зависящего от массы дрейфа.

Эффективность коррекции должна быть проверена экспериментально. Обычно используемыми элементами сравнения для среднего диапазона масс являются ^{103}Rh и ^{115}In со значениями IP1 7,5 и 5,8 эВ соответственно. Первый элемент является предпочтительным при коррекции для Cd. Для больших значений масс могут быть использованы ^{185}Re, ^{205}Tl или ^{209}Bi (неустойчив при pH выше 0,15), а для нижнего диапазона масс - ^{72}Ge, ^{59}Co или ^{9}Be. Недостатком последнего элемента является его высокая токсичность.

В качестве элемента сравнения используют также ^{45}Sc, но иногда в системе ввода пробы происходит его осаждение или сорбция. Скандий также подвержен влиянию многоатомных ионов углерода и кремния (см. приложение ДБ). Кроме того, возможно мешающее влияние со стороны высокого сигнала от соседнего ^{44}Ca в растворах с высокими концентрациями кальция. В этих ситуациях разрешение и градуировка масс должны быть тщательно оптимизированы (см. приложение ДВ).

Для элементов сравнения *необходимо также соблюдать* следующие условия:

- пренебрежимо малая концентрация элемента сравнения в растворе пробы;
- пренебрежимо малое мешающее влияние элемента сравнения на элементы- аналиты;
- пренебрежимо малое мешающее влияние компонентов пробы.

ДА.3.5.3 Уменьшение матричных эффектов путем модификации условий в плазме

Модификация условий в плазме (таких как скорость потока газа-распылителя и мощность плазмы), глубина и скорость отбора пробы могут приводить к уменьшению матричных эффектов. Скорость потока газа-распылителя и скорость отбора пробы, несколько более низкие по сравнению с теми, что обеспечивают максимальную чувствительность, могут уменьшать матричный эффект за счет увеличенных пределов обнаружения. Дополнительная информация – по ДВ.2 (приложение ДВ).

ДА.3.5.4 Уменьшение матричных эффектов путем добавки аналита (метод стандартных добавок)

Добавляют фиксированное количество аналитов ко всей анализируемой пробе или к ее части в один или два приема. Затем образцы измеряют с использованием градуировочной характеристики или *непосредственно* рассчитывают концентрации с использованием результатов *измерений* для набора добавок.

Средний выход аналита для ограниченного числа добавок (n 4), отличающийся от 100 %, используют для коррекции результатов анализа большого числа проб фиксированного состава.

Д.А.3.5.5 Уменьшение матричных эффектов методом изотопного разбавления

При наличии у элемента как минимум двух изотопов, не подверженных спектральным мешающим влияниям, возможно добиться уменьшения влияния матричных эффектов за счет использования изотопного разбавления. Для этого добавляют известное количество обогащенного изотопа аналита в раствор пробы и измеряют отношение сигналов *для двух изотопов* (один из которых добавленный) до и после добавления, на основании чего рассчитывают концентрацию аналита. Для квадрупольных масс-спектрометров этот способ мало применим. Более широкое применение возможно с использованием приборов с высоким разрешением.

Приложение ДБ*
(справочное)

Рекомендации по выбору изотопов

ДБ.1 Выбор изотопов

В таблице ДБ.1 приведены изотопы, которые могут быть использованы для количественного анализа, включая рекомендации для особых случаев. Выбор изотопов сделан на основе требуемого предела обнаружения и ожидаемых спектральных мешающих влияний. Для проверки этих мешающих влияний анализируют раствор, содержащий мешающие элементы в концентрациях в 1,5 – 2 раза выше, чем наивысшая концентрация в пробах, которые необходимо анализировать, и полученный результат сопоставляют с результатом анализа холостой пробы. Примеры составов растворов для проверки мешающих влияний приведены в таблице ДА.1 (приложение ДА).

Может быть выбрано использование *корректирующих* поправок для анализа элементов, подверженных спектральным мешающим влияниям (см. ДА.2.3). Вне зависимости от того, используют эти поправки или нет, должны быть установлены максимально допустимые концентрации мешающих элементов в пробах.

Т а б л и ц а ДБ.1 – Спектральные мешающие влияния, выбор изотопов и предел обнаружения метода для квадрупольных ИСП-МС приборов

Элемент	*Массовое число* изотопа	Распространенность, %	Предел обнаружения метода [a], мкг/дм^3	Теоретические помехи		Помехи, имеющие практическое значение	Наиболее приемлемые изотопы	
				межэлементные	многоатомные ионы		Предпочтительность [d]	*Примечание*
Ag	107	51,8	1	–	ZrO, YO	$^{91}Zr^{16}O$	x	Наиболее слабые помехи
	109	48,2	1	–	ZrO, ZrOH, NbO	–	–	–
Al	27	100	5	–	BeO, BO, CN, HCN	–	x	–
As	75	100	1	Sm^{2+}, Eu^{2+}, Nd^{2+}	ArCl, CoO, Ar_2H, ArK, CaO_2, NaCAr, CPO_2, CaCl	$^{40}Ar^{35}Cl$	x	–
Au	197	100	0,5	–	HfO, TaO	–	x	–
B	10	19,9	10	–	---	–	x	Отсутствие помех, низкий фон
	11	80,1	10	–	BH	–	–	–
Ba	135	6,6	3	–	–	–	–	–
	137	11,2	3	–	–	–	x	Наивысшая распространенность, наиболее слабые помехи
	138	71,7	0,5	La, Ce	–	La, Ce	–	–
Be	9	100	0,5	–	–	–	x	–
Bi	209	100	0,5	–	–	–	x	–
Ca	43	0,14	100	Sr^{2+}	MgO, BO_2, AlO, CaH, CNO, CO_2	Sr^{2+}	x	Низкий фон
	44	2,1	50	Sr^{2+}	CaH, MgO, AlO, BO_2, CNO, SiO, CO_2, N_2O	Sr^{2+}, $^{12}C^{16}O_2$	x	Наиболее низкий предел обнаружения

* *Приложение ДБ соответствует подразделу 8.2 и приложению А международного стандарта ИСО 17294-1:2004.*

Продолжение таблицы ДБ.1

				межэлементные	многоатомные ионы		Предпочтительность[d]	*Примечание*
Cd	111	12,8	0,5	–	MoO, MoOH, ZrOH, K_2O_2H	$^{94}Zr^{16}O^1H$, $^{95}Mo^{16}O$,	–	–
	113	12,2	0,5	In	MoO, ZrOH, Ca_2O_2H, Ar_2O_2H, RuO	In, $^{97}Mo^{16}O$	x	При высоком *содержании олова*
	114	28,7	0,3	Sn	MoO, MoOH, ZrOH, K_2O_2H	Sn, $^{98}Mo^{16}O$	x	Наиболее низкий предел обнаружения, наиболее слабые помехи
Ce	140	88,5	0,1	–	–	–	x	–
Co	59	100	0,2	Sn^{2+}	CaO, CaOH, MgCl, ArNa, ArOH, ArF	$^{43}Ca^{16}O$	x	–
Cr	52	83,8	1	–	SO, ArO, ArC, ArN, ClO, HClO, ClN, ArNH	$^{40}Ar^{12}C$	x	При низком *содержании* C и высоком Cl
	53	9,5	5	–	HSO, ArC, HClO, ClO, ArOH, ArN, ArNH, SO	$^{37}Cl^{16}O$	x	При высоком *содержании* C и низком содержании Cl
Cs	133	100	0,1	–	RuO_2	–	x	–
Cu	63	69,2	1	–	TiO, PO_2, ArNa, MgCl, NaCa, CaOH, ArCNH, NCCl, S_2, COCl	$^{47}Ti^{16}O$, $^{40}Ar^{23}Na$	x	При низком *содержании* Na и Ti, наиболее низкий предел обнаружения
	65	30,8	2	Ba^{2+}	TiO, PO_2, SO_2, SO_2H, ArMg, CaOH, ArN_2H, S_2, COCl	$^{49}Ti^{16}O$, $^{32}S^{16}O_2{}^1H$, $^{40}Ar^{25}Mg$	x	При среднем *содержании* Mg, S и Ti и высоком *содержании* Na
Dy	163	24,9	0,1	–	NdO, SmO	–	x	–
Er	166	33,6	0,1	–	SmO, NdO	–	x	–
Eu	151	47,8	0,1	–	BaO	–	–	–
	153	52,2	0,1	–	BaO	–	x	–
Fe	54	5,8	20	Cr	HClO, ArO, ArN, ArNH, ArOH, SO, ClO	ArN, Cr	x	Определяется выбором между распространенностью и значением фона
	57	2,2	50	–	CaO, ArO, ArOH, CaC, CaN, CaOH, MgO_2, ArF	$^{40}Ar^{16}O^1H$, $^{40}Ca^{16}O^1H$	x	
Ga	69	60,1	0,3	Ce^{2+},Ba^{2+}, La^{2+}	ClO_2, ArP, VO, ArS, SO_2,S_2	Ba^{2+}	–	–
	71	39,9	0,3	Nd^{2+}, Ce^{2+}	ArP, ClO_2, ArCl, SO_2, ArS, CrO	–	x	Наиболее слабые помехи
Gd	157	15,7	0,1	–	CeO, PrO, LaO[c]	–	x	Наиболее слабые помехи
	158	24,8	0,1	Dy	CeO, PrO, NdO	Dy	–	–
Ge	74	35,9	0,3	Se, Sm^{2+}, Nd^{2+}	ArS, Cl_2, Ar_2	Se	x	–

Продолжение таблицы ДБ.1

Элемент	*Массовое число* изотопа	Распространенность, %	Предел обнаружения метода [a], мкг/дм^3	Теоретические помехи		Помехи, имеющие практическое значение	Наиболее приемлемые изотопы	
				межэлементные	многоатомные ионы		Предпочтительность [d]	*Примечание*
Hf	178	27,3	0,1	–	GdO, DyO, ErO		x	–
Hg	200	23,1	5	–	WO	$^{184}W^{16}O$	–	–
	201	13,2	10	–	WO	$^{184}W^{17}O$	x	Наиболее слабое влияние WO
	202	29,9	5	–	WO	$^{186}W^{16}O$	–	–
Ho	165	100	0,1	–	SmO	–	x	–
In	115	95,7	0,1	Sn	RuO	Sn	x	–
Ir	193	62,7	0,1	–	HfO, LuO	–	x	–
K	39	93,3	50	–	ArH	–	x	–
La	139	99,9	0,1	–	–	–	x	–
Li	6	7,5	10	–	–	–	–	–
	7	92,5	1	–	–	–	x	Наиболее низкий предел обнаружения
Lu	175	97,4	0,1	Hf	GdO, TbO	Hf	x	–
Mg	24	79,0	1	Ti^{2+}, Ca^{2+}	LiO, NaH, C_2	–	x	Наиболее низкий предел обнаружения, наиболее слабые помехи
	25	10,0	10	Ti^{2+}	LiO, BeO, C_2, C_2H	–	–	–
	26	11,0	10	–	BeO, BO, CN, C_2H_2, C_2H	–	x	Для высоких концентраций Mg
Mn	55	100	3	–	HClO, ArN, ClO, NaS, ArOH, ArNH, KO, ArN, ArO, ArF	ArNH	x	---
Mo	95	15,9	0,5	–	ArKO, BrO	–	–	–
	98	24,1	0,3	Ru	BrO, K_2O	Ru	x	Наиболее низкий предел обнаружения
Na	23	100	10	Ti^{2+}, Ca^{2+}	LiO	–	x	–
Nd	146	17,2	0,1	–	BaO, RuO_3	–	x	–
Ni	58	68,1	1	Fe	CaO, ArO, CaN,NaCl, MgS, CaOH, Si_2, ArOH	Fe	x	При низком *содержании* Fe
	60	26,2	3	–	CaO, CaOH, MgCl, NaCl	$^{44}Ca^{16}O$	x	Наиболее слабые помехи
	61	1,1	5	–	CaOH, ScO	$^{44}Ca^{16}O^{1}H$, $^{45}Sc^{16}O$		–
P	31	100	2	–	SiH, NO, NOH, N_2H, CO,COH	NO	x	–
Pb	206 [b]	24,1	0,2	–	PtO	–	x	Сумма *изотопов* 206, 207 и 208
	207 [b]	22,1	0,2	–	IrO	–	x	Сумма *изотопов* 206, 207 и 208

Продолжение таблицы ДБ.1

Элемент	*Массовое число* изотопа	Распространенность, %	Предел обнаружения метода [a], мкг/дм^3	Теоретические помехи		Помехи, имеющие практическое значение	Наиболее приемлемые изотопы	
				межэлементные	многоатомные ионы		Предпочтительность [d]	*Примечание*
	208 [b]	52,4	0,1	–	PtO	–	x	Сумма *изотопов* 206, 207 и 208
Pd	105	22,3	0,5	–	YO, ArCu	–	–	–
	108	26,5	0,5	Cd	MoO, ZrO	Cd	x	–
Pr	141	100	0,1	–	–	–	x	–
Pt	195	33,8	0,5	–	HfO	–	x	–
Rb	85	72,2	0,1	Yb^{2+}, Er^{2+}	–	–	x	–
Re	185	37,4	0,1	–	TmO, ErO	–	x	Наиболее слабые помехи
	187	62,6	0,1	Os	TmO, YbO	Os	x	Наиболее высокая распространенность
Rh	103	100	0,1	Pb^{2+}	SrO, ArCu, RbO	–	x	–
Ru	101	17,0	0,2	–	ArNi, NiCl	–	–	–
	102	31,6	0,1	Pd	SrO	Pd	x	Наиболее низкий предел обнаружения, наиболее слабые помехи
S	34	4,2	1000	–	O_2, SH, NOH, O_2H	O_2	x	–
Sb	121	57,4	0,2	–	PdO	–	x	–
	123	42,6 [c]	0,2	Te	ZrO	Te	–	Наиболее слабые помехи
Sc	45	100	5	Zr^{2+}	CO_2, SiO, BO_2, AlO, CaH, CHO_2, SiOH, N_2OH	$^{13}C^{16}O_2$, $^{29}Si^{16}O$	x	–
Se	77	7,6	10	Sm^{2+}, Gd^{2+}	ArCl, Ar_2H, CaCl, $CFNO_2$	$^{40}Ar^{37}Cl$	x	При низком *содержании* Cl
	78	23,8	10	Kr, Gd^{2+}, Dy^{2+}	Ar_2, CaCl, ArCa	$^{38}Ar^{40}Ar$	x	При высоком *содержании* Cl и Br
	82	8,7	10	Kr, Ho^{2+}, Er^{2+}, Dy^{2+}	Ar_2H, BrH, CCl_2, SO_3, Ar_2H_2, ArCa	Kr, $^{81}Br^1H$	x	При низком *содержании* Br
Si	29	4,7	10	–	CO, N_2, BO, SiH, AlH, COH, N_2H	–	x	–
Sm	147	15,0	0,1	–	RuO_3	–	x	–
Sn	118	24,2	1	U^{2+}	MoO, RuO, PdO	–	x	Наиболее слабые помехи
	120	32,6	1	Te	RuO, PdO	Te	–	–
Sr	86	9,9	0,5	Kr [c], Yb^{2+}	RbH	–	–	–
	88	82,6	0,3	Yb^{2+}, Lu^{2+}	–	–	x	Наиболее низкий предел обнаружения, наиболее слабые помехи
Tb	159	100	0,1	–	NdO, PrO	–	x	Наиболее слабые помехи
Te	125	7,1	5	–	–	–	x	Наиболее низкий предел обнаружения
	126	19,0	2	Xe	PdO	Xe	x	–
Th	232	100	0,1	–	–	–	x	–

Окончание таблицы ДБ.1

Элемент	*Массовое число* изотопа	Распространенность, %	Предел обнаружения метода [a], мкг/дм^3	Теоретические помехи		Помехи, имеющие практическое значение	Наиболее приемлемые изотопы	
				межэлементные	многоатомные ионы		Предпочтительность [d]	*Примечание*
Ti	47	7,3	10	Zr2+	NO_2, PO, SiO, CCl, SNH, SiOH, SN, NO_2H [c]	31P16O	x	Наиболее слабые помехи
	48	73,8	1	Ca, Zr2+	ArC, CCl, SO, NO_2, PO, SN, NN_2, C_4	Ca, $^{32}S^{16}O$	–	–
	49	5,5	–	–	SOH	$^{32}S^{16}O^{1}H$	–	–
Tl	203	29.5	0.2	–	WO, ReO, WHO	–	–	–
	205	70.5	0.1	–	–	–	x	–
Tm	169	100	0,1	–	EuO	–	x	–
U	238	99.3	0.1	–	–	–	x	–
V	51	99,8	1	–	HSO, ClO, ClN, ArNH, ArC, ArN, SN, SO	$^{35}Cl^{16}O$	x	–
W	182	26.3	0.3	–	HoO, DyO, ErO	–	x	Наиболее слабые помехи
	184	30.7	0.3	Os	ErO, YbO	Os	–	–
Y	89	100	0,1	–	–	–	x	–
Yb	172	21.9	0.2	–	DyO, SmO, GdO	–	x	Наиболее слабые помехи
	174	31.8	0.2	Hf	DyO, GdO	Hf	–	–
Zn	64	48.6	1	Ni	TiO, CaO, PO, SO_2, AlCl, S_2, PO_2H, ArN_2, ArMg	Ni, $^{48}Ti^{16}O$, $^{32}S^{16}O_2$, $^{40}Ar^{24}Mg$	–	–
	66	27.9	2	Ba^{2+}	TiO, VO, SO_2, PCl, FeC, S_2, SO_2H	$^{50}Ti^{16}O$, $^{34}S^{16}O_2$	x	При среднем *содержании* Ti и S
	68	16.6	3	Ce^{2+}	VO, ClO2, SO_2, TiO, ArS, FeN, PCl, FeC, S_2, ArN_2, ArSi	Ba^{2+}, $^{40}Ar^{28}Si$	x	При низком *содержании* Ba и Si
Zr	90	51.5	0.2	–	–	–	x	–

[a] Предел обнаружения является индикативным вследствие зависящих от прибора спектральных помех.

[b] Сигналы от указанных трех изотопов суммируются вследствие природных вариаций индивидуальных распространенностей.

[c] В международном стандарте допущена опечатка, исправленная при подготовке настоящего стандарта.

[d] Знаком x в графе «Предпочтительность» отмечены рекомендуемые для проведения измерений изотопы.

*Приложение ДВ **
(справочное)

Оптимизация эффективности измерений

ДВ.1 Газ и управление *потоками* газа

Практически в каждом приборе в качестве газа-распылителя (газа для ввода пробы), вспомогательного и плазмообразующего газа используют аргон. Предпочтение следует отдать газообразному аргону чистотой выше 99,995 %. К газу-распылителю может быть добавлено точное количество кислорода, чтобы избежать образования отложений углерода при анализе растворов, приготовленных в органических растворителях. Добавление слишком большого количества кислорода приводит к сгоранию семплера. Смеси аргона с водородом или азотом могут улучшить чувствительность к ряду элементов и/или уменьшить образование мешающих многоатомных ионов [см. ДА.2 (приложение ДА)].

Скорости газовых потоков должны быть стабильными. Лучшие результаты получаются при использовании масс-флоу контроллеров, которые поддерживают массовый расход газа постоянным и почти не зависящим от температуры и начального давления.

ДВ.2 Выбор инструментальных настроек

Инструментальные настройки выбирают таким образом, чтобы это привело к оптимальной эффективности прибора. Однако, оптимальная эффективность имеет различные аспекты:

- максимальное отношение сигнал-фон или сигнал-шум для наиболее низкого инструментального предела обнаружения;
- минимальное стандартное отклонение (измеренное с высокими концентрациями);
- минимальные спектральные мешающие влияния;
- минимальный матричный эффект;
- максимальная (долговременная) стабильность;
- минимальное время измерений.

Оптимизация условий настройки в одном отношении приводит к ухудшению эффективности в другом. Какая оптимизация требуется зависит от целей анализа и от того, каким требованиям должны соответствовать результаты анализа. Оптимальные условия измерений меняются для разных элементов и их изотопов, а также зависят от матрицы раствора анализируемой пробы. Поэтому может быть необходимым определить оптимальные условия измерений для каждого изотопа в рассматриваемой матрице.

Во многих случаях могут быть использованы стандартные условия, *установленные в инструкции (руководстве) по эксплуатации прибора.*

Увеличение мощности плазмы приводит к повышению температуры плазмы и в зависимости от потенциалов ионизации элементов больше или меньше ионов будет образовываться с соответствующим влиянием на сигнал. Для ионов с низким потенциалом ионизации будет образовываться меньшее число ионов; противоположная ситуация складывается для ионов с высоким потенциалом ионизации. Фон, вызванный многоатомными ионами, такими как ArH^+ (K), ArN^+ (Mn), ArO^+ (Cr, Fe) и т. п., также изменится. Кроме того, фон никеля, покрывающий конус, будет возрастать для более горячей плазмы. При анализе проб со сложной матрицей конусы покрываются осадком, уменьшающим фон никеля. Более горячая плазма будет приводить к уменьшению времени сгорания осадка, что приведет к изменяющемуся фону для никеля. С другой стороны, более горячая плазма считается более устойчивой, способствует уменьшению матричных эффектов.

Увеличение скорости потока газа-распылителя приводит к образованию аэрозоля большей плотности, приносящему больше аналита в плазму, однако охлаждающего ее. Это увеличивает чувствительность при анализе элементов с низким потенциалом ионизации. Скорость вспомогательного газа как правило устанавливается в соответствии со значением, рекомендованным *в руководстве (инструкции) по эксплуатации прибора*, или является фиксированной.

Скорость ввода образца рекомендуется установить как можно меньшую, чтобы снизить водную нагрузку на плазму [см. ДА.2.2 (приложение ДА)] и снизить матричные эффекты [см. ДА.3.5.3 (приложение ДА)].

Время промывания между двумя растворами должно быть выбрано таким образом, чтобы не было *так называемого* «эффекта памяти», *т.е.* увеличения результатов измерений, вызванных *попаданием в пробу* аналита из предыдущего раствора. Эффекты памяти минимизируют путем минимизации длины трубок для подачи пробы и путем использования оптимальной программы прокачки. Эта программа может содержать этап быстрой промывки (до пятикратной скорости нормальной прокачки) с последующим периодом стабилизации при нормальной скорости прокачки. В некоторых приборах возникают проблемы со стабильностью, когда используют быструю промывку, в *таком* случае этот этап должен быть исключен. Время стабилизации до начала измерений оптимизируют, наблюдая за стандартным отклонением (s_{rel}) измерений градуировочного раствора.

Эффекты памяти после измерения пробы или градуировочного раствора количественно характеризуют результатом анализа холостой пробы после измерения градуировочного раствора наивысшей концентрации. Результат для холостой пробы должен быть ниже предела обнаружения. *Например,* для уменьшения эффектов памяти от ртути ко всем растворам может быть добавлено золото в форме $AuCl_3$ (включая промывочный рас-

* *Приложение ДВ содержит требования подразделов 5.4 и 8.3 международного стандарта ИСО 17294-1:2004.*

твор) в концентрации от 0,2 до 5 мг/дм^3; для бора может быть использован маннитол или аммиак.

Вследствие значимых эффектов памяти на практике диапазон измерений (отношение высшей концентрации, которая может быть измерена, к наименьшей или к пределу обнаружения метода) обычно составляет до 2000.

ДВ.3 Выбор элементов сравнения (внутренних стандартов)

Элементы сравнения в ИСП-МС используют для компенсации матричных эффектов и дрейфа их, применяют почти во всех случаях [см. ДА.3.5.2 (приложение ДА)], Это, *как правило*, улучшает прецизионность измерений. Требования к элементам сравнения и *принципы выбора* элементов сравнения приведены в ДА.3.5.2 (приложение ДА).

Элемент сравнения выбирают на основе:

- сопоставления отношения сигналов аналита и данного элемента сравнения *для градуировочных растворов и для проб*;
- определения выхода добавок аналита к пробам с высокими концентрациями *элементов* матрицы;
- анализа (сертифицированных) стандартных образцов или проб известного состава.

Предпочтительным является элемент сравнения, для которого отношение сигналов *для градуировочных растворов и проб с высокой концентрацией матричных элементов подвержено наименьшими изменениям* и/или выход аналита близок к 100 % (под выходом понимают выраженное в процентах отношение измеренного значения добавки аналита к ее ожидаемому значению или измеренного значения массовой концентрации аналита в стандартном образце к аттестованному значению).

Другим требованием к элементу сравнения является близость его массы к массе аналита [см. ДА.3.5.3 (приложение ДА)]. Обычно это является важным при оценивании наличия или отсутствия дрейфа в последовательных измерениях. Большинство программ *обработки данных* позволяет провести выбор другого элемента сравнения для определенного набора аналитических данных и повторную их обработку с новым элементом. Кроме того, элемент сравнения не должен присутствовать ни в одной из проб в значимой концентрации.

Элементы сравнения могут быть добавлены к *анализируемым пробам* до измерений или непосредственно в процессе измерений при помощи двухканального насоса для ввода проб (*анализируемую пробу* и раствор элементов сравнения смешивают в Т-образном смесителе с использованием или без использования смешивающей петли и затем смесь направляют к распылителю). Отношения при смешении могут варьироваться между 5 + 1 и 1 + 5 (проба/раствор элемента сравнения). Обычно ограниченное разбавление слабо влияет на пределы обнаружения метода, поскольку они в основном определяются отношением сигнала аналита и сигнала многоатомного иона или многоатомных ионов (большинство элементов подвергается мешающему влиянию) и это отношение не будет меняться с разбавлением. Однако матричные эффекты будут уменьшаться вследствие разбавления *непосредственно при измерениях*.

Применение смешивающей петли дает лучшее смешивание и, таким образом, большее снижение матричных эффектов за счет увеличенного времени смывания. При использовании разбавления *непосредственно при измерениях* рекомендуется использовать трубки меньшего диаметра, например внутренним диаметром 0,3 мм.

Приложение ДГ
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта

Таблица ДГ.1

Структура настоящего стандарта			Структура международного стандарта ИСО 17294-2:2003		
Раздел 1			Раздел 1		
Раздел 2			Раздел 2		
Разделы	Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
3	3.1	–	3	3.1	–
Раздел 4			Раздел 8		
Раздел 5			Раздел 4		
Разделы	Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
6	6.1	–	5	5.1	–
	6.2	–		5.2	–
	–	6.2.1		–	5.2.1
	–	6.2.2		–	5.2.2
	–	6.2.3		–	5.2.3
	6.3	–		5.3	–
Раздел 7			Раздел 1		
Разделы	Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
8	–	–	6	6.1	–
	–	–		6.2	–
	–	–		6.3	–
	–	–		6.5	–
	–	–		6.6	–
	–	–		6.7	–
	–	–		–	–
9	9.1	–		6.8	–
	9.2	–		6.9	–
	–	9.2.1		–	6.9.1
	–	9.2.2		–	6.9.2
	–	9.2.3		–	6.9.3
	9.3	–		6.10	–
	–	9.3.1		–	6.10.1
	–	9.3.2		–	6.10.2
	9.4	–		6.11	–
	–	9.4.1		–	6.11.1
	–	9.4.2		–	6.11.2
	9.5	–		6.12	–
	9.6	–		6.13	–
	9.7	–		6.4	–
Раздел 8, подраздел 9.8			Раздел 7		
Разделы	Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
9	9.8	–	–	7.1	–
	–	–	–	–	–
	–	–	–	7.1	–
	–	–	–	7.2	–
	–	–	–	–	–
	–	–	–	7.3	–
	–	–	–	7.4	–
	–	–	–	7.5	–
	–	–	–	7.6	–
	9.9	9.9.1	–	9.1	–
		9.9.2	–	9.2	–
Разделы	Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
10	10.1	–	10	10.1	–
	10.2	–		10.2	–
	10.3	–		10.3	–
	10.4	–		10.4	–
Раздел 11			Раздел 11		

Окончание таблицы ДГ.1

Структура настоящего стандарта		Структура международного стандарта ИСО 17294-2:2003	
Раздел 12		Раздел 12	
Раздел 13		Раздел 13	
Приложение А	А.2.1	Приложение А	А.1
	А.2.2		А.2
Приложение Д.А	–	–	–
Приложение Д.Б	–	–	–
Приложение Д.В	–	–	–
Приложение Д.Г	–	–	–
Приложение Д.Д	–	–	–
Библиография	–	Библиография	–

Приложение ДД
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте

Таблица ДД.1

Обозначение ссылочного национального, межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ Р ИСО 15587–1–2014	IDT	ИСО 15587–1:2002 «Качество воды. Минерализация для определения ряда элементов в воде. Часть 1. Минерализация царской водкой»
ГОСТ Р ИСО 15587–2–2014	IDT	ИСО 15587–2:2002 «Качество воды. Минерализация для определения ряда элементов в воде. Часть 2. Минерализация азотной кислотой»
ГОСТ Р 52501–2005 (ИСО 3696:1987)	MOD	ИСО 3696:1987 «Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний»
ГОСТ 31861 – 2012	NEQ	ИСО 5667-1:2006 «Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по составлению программы отбора проб»
		ИСО 5667-2:1991 «Качество воды. Отбор проб. Часть 2. Руководство по методам отбора проб»
		ИСО 5667-3:2003 «Качество воды. Отбор проб. Часть 3. Руководство по хранению и обращению с пробами»

Примечание – В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT – идентичные стандарты;
- MOD – модифицированные стандарты;
- NEQ – неэквивалентные стандарты.

Библиография

[1] ИСО 8466-1:1990 Качество воды. Калибрование и оценка аналитических методов и определение рабочих характеристик. Часть 1. Статистический метод оценки линейной калибровочной функции

(ISO 8466-1:1990) (Water quality -- Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics -- Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function)

УДК 543.62:544.55:006.354 ОКС 13.060.50 ОКП 01 3100
01 3300

Ключевые слова: вода, питьевая вода, сточная вода, природная вода, определение содержания, 62 элемента, масс- спектрометрия, индуктивно связанная плазма, массовая концентрация, испытание

Подписано в печать 02.03.2015. Формат 60х841/8.

Усл. печ. л. 4,19. Тираж 31 экз. Зак. 471.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru