МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.427–2013

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЦИНКА, МЕДИ, ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА И НИКЕЛЯ В ВОДАХ

Методика измерений атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени

Ростов-на-Дону
2013

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным Государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева. канд. хим. наук; Т.В. Князева, канд. хим. наук; В.О. Евтухова

3 СОГЛАСОВАН с ФГБУ «НПО «Тайфун» 20.09.2013
и УМЗА Росгидромета 24.11.2013

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 25.11.2014

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета № 11 от 21.01.2014

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ», свидетельство об аттестации методики измерений № 427.01.00175-2013 от 11.01.2013

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.427-2013 от 02.12.2013

7 ВЗАМЕН РД 52.24.427-95 «Методические указания по определению цинка, меди, железа, марганца в природных водах атомно-абсорбционным методом с атомизацией пробы в пламени»

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2013

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 4
5 Метод измерений 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 5
7 Требования к квалификации операторов 6
8 Требования к условиям измерений 6
9 Подготовка к выполнению измерений 6
9.1 Отбор и хранение проб 6
9.2 Приготовление растворов и реактивов 7
9.3 Приготовление градуировочных растворов 9
9.4 Приготовление градуировочных образцов 10
9.5 Подготовка измерительного прибора 10
9.6 Установление градуировочных зависимостей 11
10 Порядок выполнения измерений 11
10.1 Предварительное определение массовой концентрации металлов 11
10.2 Подготовка проб 12
10.3 Выполнение измерений 13
10.4 Мешающие влияния и их устранения 14
11 Обработка результатов измерений 14
12 Оформление результатов измерений 15
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 15
13.1 Общие положения 15
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 16
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 16
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 17

Введение

Металлы - цинк, медь, железо, марганец и никель - участвуют практически во всех физико-химических, химических и биологических процессах, протекающих в водных объектах. Такие свойства как высокая реакционная способность, биологическая активность, поливалентность железа и марганца, обусловливают важность этих металлов в ряду компонентов химического состава поверхностных вод.

Железо и марганец относятся к числу наиболее распространенных элементов земной коры. Марганец встречается преимущественно в виде соединений с кислородом, железо – с кислородом и серой. Важнейшими минералами железа являются магнетит Fe_3O_4, гематит Fe_2O_3, пирит Fe_2S_3; марганца - пиролюзит MnO_2, манганит $MnO{\cdot}Mn(OH)_2$, псиломелан (минерал переменного состава $mMnO{\cdot}MnO_2{\cdot}nH_2O$). Довольно распространенными металлами являются цинк и медь, которые входят в состав большого числа минералов, в частности, таких как цинковая обманка ZnS и цинкит ZnO, малахит $Cu_2(OH)_2CO_3$ и халькопирит $CuFeS_2$. Никель - сравнительно малораспространенный элемент земной коры, однако, его соединения довольно часто присутствуют в природных водах. Наиболее известными природными минералами никеля являются железоникелевый колчедан $(Fe,Ni)_9S_8$, и миллерит NiS.

Основным природным источником поступления металлов в поверхностные воды являются процессы химического выветривания горных пород и минералов, сопровождающиеся их растворением, а также разложение останков животных и растительных организмов, особенно сине-зеленых и диатомовых водорослей, что характерно для марганца. Значительная часть железа и никеля поступает в поверхностные воды с подземным стоком.

Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями металлов обусловлено выносом их со сточными водами многих отраслей промышленности и коммунального хозяйства: горнодобывающих (рудообогатительных), металлургических, химических предприятий, гальванических цехов, производств минеральных красок, заводов синтетического каучука. Сжигание ископаемого топлива сопровождается огромными выбросами никеля, который вместе с осадками попадает в воды. Значительные количества меди могут поступать в водные объекты с сельскохозяйственных угодий, особенно в районах развитого садоводства и виноградарства.

В поверхностных водах металлы присутствуют в виде трех миграционных форм: растворенной, взвешенной и коллоидной. В каждую из форм металлы могут входить в виде различных химических соединений. Соотношение между разнообразными формами существования и миграции металлов, как правило, зависит от pH, окислительно-восстановительного

потенциала, качественного и количественного состава других неорганических и органических компонентов вод, содержания и состава взвесей, температуры, гидробиологических и некоторых других факторов.

Растворенными формами металлов принято считать те, которые проходят через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, взвешенными – остающиеся на упомянутом фильтре. Валовое содержание металлов - это сумма растворенных и взвешенных форм.

Значительный вклад в транспорт металлов в поверхностных водах вносят взвешенные формы. Доминирующая часть соединений металлов находится в твёрдой фазе в виде включений в состав различных минералов, осажденных гидроксидов, карбонатов, сульфидов и силикатов, а также в составе зоопланктона, фитопланктона, бактерий и детрита.

Коллоидные формы металлов представлены, главным образом, полигидроксидами железа и марганца с другими, включенными в их состав или сорбированными, металлами. Коллоидные формы мало устойчивы и при изменении условий среды переходят в состав растворенных или взвешенных форм.

Растворённые формы цинка, меди, железа, марганца и никеля могут быть представлены как гидратированными ионами и гидроксокомплексами различного состава, так и комплексными соединениями с минеральными и органическими веществами вод (преимущественно комплексными соединениями с гуминовыми и фульвокислотами). Железо и марганец – поливалентные металлы, их соединения могут присутствовать в водах в разных степенях окисления: Fe (II) и Fe (III), Mn (II) и Mn (IV), соединения марганца с более высокой степенью окисления в водной среде неустойчивы и, как правило, не встречаются. Для Fe (II) более характерной является ионная форма. При pH>3, вследствие гидролиза, ионы Fe (III) превращаются в гидратированные нерастворимые оксиды железа, которые составляют значительную долю валового содержания железа в водах. Труднорастворимый диоксид марганца MnO_2, является наиболее устойчивой формой марганца в водах. По этой причине взвешенные формы марганца обычно являются доминирующими. Во взвесях преобладают, как правило, сорбированные формы других металлов.

В малозагрязненных поверхностных водах суши концентрация растворенных форм металлов в большинстве случаев находится в пределах от долей до единиц, редко десятков, микрограммов в кубическом дециметре. Более высокие концентрации растворенных форм можно обнаружить в районах залегания соответствующих руд.

Для получения достоверных результатов по содержанию в воде растворенных и взвешенных форм металлов проба сразу после отбора должна быть профильтрована. Фильтрат, содержащий растворенные

формы металлов, подкисляют азотной кислотой до pH < 2. Кислая среда снижает сорбцию металлов на стенках посуды, в которую помещается проба воды, и препятствует процессам гидролиза соединений металлов при хранении. Для определения валового содержания металлов нефильтрованную пробу сразу после отбора подкисляют азотной кислотой до pH < 2.

Металлы в повышенных концентрациях оказывают весьма негативное влияние как на водные экосистемы, так и на человека, поэтому их содержание в воде нормируется. Величины предельно допустимых концентраций (ПДК) металлов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – ПДК металлов в природных водах

Металл	ПДК для водных объектов, мкг/дм^3	
	хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	*рыбохозяйственного значения*
Цинк	1000	10
Медь	1000	1
Железо	300*	100
Марганец	100	10
Никель	20	10
* Означает валовое содержание.		

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЦИНКА, МЕДИ, ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА И НИКЕЛЯ В ВОДАХ
Методика измерений атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени

Дата введения – 2014–01–15

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации цинка в диапазоне от 3,0 до 50,0 мкг/ дм^3, меди – от 2,0 до 200 мкг/ дм^3, железа – от 20 до 200 мкг/ дм^3, марганца от 2,0 до 200 мкг/дм^3, никеля – от 3,0 до 200 мкг/дм^3 в пробах природных и очищенных сточных вод атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени.

1.2 При анализе проб воды с массовой концентрацией цинка, меди, железа, марганца и никеля, превышающей верхние границы указанных в 1.1 диапазонов, допускается выполнение измерений при уменьшении объема анализируемой аликвоты пробы или разбавлении очищенной водой подготовленного к измерению концентрата пробы в соответствии с 10.2.

1.3 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

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

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

ГОСТ 12.1.005–88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ Р 51592–2000 Вода. Общие требования к отбору проб

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

МИ 2881–2004 Рекомендация. Государственная система измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий выполнения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Металл	Диапазон измерений массовой концентрации металла X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Цинк	От 3,0 до 5,0 включ.	0,3+0,051·X	0,4+0,077·X	0,7	1,8
	Св. 5,0 до 25,0 включ.			0,19·X	0,30·X
	Св. 25,0 до 50,0 включ.	0,065·X			
Медь	От 2,0 до 200 включ.	0,1+0,036·X	0,1+0,074·X	0,5+0,049·X	0,1+0,15·X
Железо	От 20 до 50 включ.	4	3+0,070·X	1+0,036·X	5+0,14·X
	Св. 50 до 200 включ.	0,064·X			
Марганец	От 2,0 до 200 включ.	0,2+0,048·X	0,081·X	0,12·X	0,8+0,17·X
Никель	От 3,0 до 200 включ.	0,4+0,038·X	0,6+0,052·X	0,3+0,041·X	1,2+0,11·X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией металлов свыше указанных верхних пределов диапазонов при использовании уменьшенной аликвоты пробы или разбавлении концентрата пробы погрешность измерения не превышает значений, рассчитанных по приведенным в таблице 2 зависимостям.

Пределы обнаружения металлов при выполнении измерений по настоящему руководящему документу составляют: для цинка 2 мкг/дм^3, меди – 1 мкг/дм^3, железа – 10 мкг/дм^3, марганца – 1 мкг/дм^3, никеля – 2 мкг/дм^3.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

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

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Атомно-абсорбционный спектрофотометр с пламенным атомизатором (например, «Квант-2А», АА-7000 или аналогичный прибор другой марки), снабженный корректором неселективного поглощения фона и спектральными лампами с полым катодом для определения цинка, меди, железа, марганца и никеля типа ЛТ-6М, L 2433.

4.1.2 Весы среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 1500 г, дискретность отсчета 0,01 г.

4.1.3 Государственный стандартный образец состава раствора ионов цинка (II) ГСО 7770-2000, 8211-2002 (далее - ГСО).

4.1.4 Государственный стандартный образец состава раствора ионов меди (II) ГСО 7764-2000, 8205-2002 (далее - ГСО).

4.1.5 Государственный стандартный образец состава раствора ионов железа (III) ГСО 7766-2000, 8212-2002 (далее - ГСО).

4.1.6 Государственный стандартный образец состава раствора ионов марганца (II) ГСО 7761-2000 (далее - ГСО).

4.1.7 Государственный стандартный образец состава раствора ионов никеля (II) ГСО 7785-2000 (далее - ГСО).

4.1.8 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770–74 вместимостью 100 см^3 – 13 шт.

4.1.9 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см^3 – 10 шт., 2 см^3 - 5 шт., 5 см^3 - 7 шт., 10 см^3 - 6 шт.

4.1.10 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169–91 вместимостью: 5 см^3 - 4 шт., 10 см^3 - 1 шт., 20 см^3 - 3 шт.

4.1.11 Цилиндры мерные исполнения 1 по ГОСТ 1770–74 вместимостью: 10 см^3 – 2 шт., 50 см^3 – 1 шт., 250 см^3 – 4 шт., 500 см^3 – 1 шт., 1000 см^3 – 1 шт.

4.1.12 Пробирки градуированные исполнения 2 по ГОСТ 1770–74 с полипропиленовыми пробками вместимостью 20 $см^3$ – 20 шт.

4.1.13 Пробирки пластиковые (полипропиленовые или полиэтиленовые) градуированные, импортные, вместимостью 10 $см^3$ – 10 шт.

4.1.14 Стаканы Н-1, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 400 $см^3$ – 20 шт.

4.1.15 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336–82 вместимостью: 600 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.16 Палочка стеклянная по ГОСТ 27460–87 диаметром 5 мм длиной от 18 до 20 см.

4.1.17 Ложечка стеклянная диаметром не более 10 мм длиной от 18 до 20 см.

4.1.18 Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

4.1.19 Выпарительная чашка № 5 по ГОСТ 9147-80 номинальной вместимостью 250 $см^3$.

4.1.20 Многоразовая оправа шприцевого фильтра, диаметр 25 мм, поликарбонатная или полипропиленовая, импортная.

4.1.21 Шприц-дозатор для оправ шприцевых фильтров вместимостью 50 $см^3$ или шприц Жане пластиковый вместимостью 10 $см^3$ или 20 $см^3$.

4.1.22 Посуда стеклянная для хранения растворов вместимостью 50, 250, 500 $см^3$.

4.1.23 Посуда полиэтиленовая или полипропиленовая для отбора и хранения проб и растворов вместимостью 100, 1000 $см^3$.

4.1.24 Установка для фильтрования с использованием мембранного фильтра.

4.1.25 Центрифуга настольная ОПн-3 или аналогичная со скоростью вращения до 3000 об/мин.

4.1.26 Электроплитки со стеклокерамической панелью по ТУ 3468–001–31052367-98 или регулируемая плитка РП–1 или ПСП–2 по ТУ 344320–002–71721453-204.

Примечание - Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Кислота азотная ОС.Ч.18-4 по ГОСТ 11125–84.

4.2.2 Кислота соляная ОС.Ч. 20-4 по ГОСТ 14261–77 или кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

4.2.3 Водорода перекись (пероксид водорода) по ГОСТ 177–88, техническая, марки А или водорода пероксид по ГОСТ 10929–76, х.ч.

4.2.4 Натрий азотистоводородный (азид натрия), импортный.

4.2.5 Ацетилен растворенный марки «Б» по ГОСТ 5457–75, с объемной долей ацетилена не менее 99,1 %.

4.2.6 Вода для лабораторного анализа, 2-ой степени чистоты по ГОСТ Р 52501–2005 (далее – очищенная вода).

4.2.7 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

4.2.8 Фильтры мембранные "Владипор МФАС-ОС-2", 0,45 мкм, по ТУ 6–55–221–1–29–89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

4.2.9 Стекловолоконные фильтры типа GMF, диаметр 25 мм, удельный вес 52–55 г/м^2, импортные.

4.2.10 Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6–09–1181–76.

4.2.11 Трубка электроизоляционная из фторопласта Ф–4Д по ГОСТ 22056–76 с внутренним диаметром 3 мм.

Примечание - Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации цинка, меди, железа, марганца и никеля основано на концентрировании подкисленных проб воды упариванием в присутствии пероксида водорода и последующем измерении атомного поглощения металла (далее - абсорбционность) в концентрате в воздушно-ацетиленовом пламени горелки на резонансной спектральной линии металла, излучаемой соответствующей лампой с полым катодом. Измеряемая величина абсорбционности атомного пара металла пропорциональна его концентрации в анализируемом растворе.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации цинка, меди, марганца, железа и никеля в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3 и 4-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Определение следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

6.5 Оператор, выполняющий измерения должен знать правила безопасности при работе с электрооборудованием, горючими сжатыми газами.

6.6 Кислые растворы проб после выполнения анализа многократно разбавляют водой и нейтрализуют прибавлением растворов соды или щелочи перед сливом в канализацию.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица с высшим профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее полугода, прошедшие соответствующую подготовку для работы с электрооборудованием и сжатыми газами, освоившие прибор и методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С.....20±5;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)..... от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более.....80;
- напряжение в сети, В.....220±10;
- частота переменного тока в сети питания, Гц .....50±1.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Отбор проб для выполнения измерений массовых концентраций металлов производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

9.1.2 Для определения растворенных форм металлов пробы как можно быстрее после отбора (не позже 4 ч) фильтруют через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, предварительно очищенный кипячением в 1 %-ном растворе азотной кислоты в течение 5 мин и затем промытый дистиллированной водой. Первые порции фильтрата отбрасывают (не менее 50 $см^3$). Фильтрат помещают в плотно закрывающуюся полиэтиленовую или полипропиленовую посуду. Перед заполнением посуду два-три раза ополаскивают отфильтрованной водой. Объем отбираемой пробы 1000 $см^3$.

Пробу консервируют добавлением азотной кислоты, разбавленной 1:1 (проверенной на чистоту по 9.2.1.2) из расчета 1 $см^3$ на каждые 100 $см^3$

воды и проверяют pH с помощью универсальной индикаторной бумаги. Если pH будет больше 2, добавляют по каплям необходимое количество кислоты до достижения указанного значения pH.

Если азотная кислота не удовлетворяет требованиям чистоты по 9.2.1.2, допускается консервировать пробы раствором соляной кислоты 1:1 (проверенной на чистоту по 9.2.3.2).

Законсервированные пробы хранят до анализа не более 1 мес.

9.1.3 Для определения валового содержания металлов в плотно закрывающуюся полиэтиленовую или полипропиленовую посуду помещают нефильтрованные пробы объемом 1000 $см^3$ и сразу же консервируют их, как указано в 9.1.2. Законсервированные пробы хранят до анализа не более 1 мес.

9.1.4 При отборе, предварительной обработке и хранении проб воды особое внимание должно быть обращено на исключение загрязнения пробы стенками посуды, используемыми фильтрами и консервантом. Посуду, предназначенную для транспортирования и хранения проб перед использованием тщательно отмывают раствором (1:1) азотной кислоты и ополаскивают последовательно дистиллированной и очищенной водой. Хранят посуду плотно закрытой. В ходе отбора и первичной обработки проб (подкисление, фильтрование) следует исключить контакт пробы с металлическими и резиновыми поверхностями.

9.2 Приготовление растворов и реактивов

9.2.1 Раствор азотной кислоты 1:1

9.2.1.1 Смешивают 250 $см^3$ азотной кислоты с 250 $см^3$ очищенной воды, перемешивают. Раствор хранят в склянке с плотно закрывающейся пробкой до израсходования или до превышения концентрации металлов при проверке в соответствии с 9.2.1.2.

9.2.1.2 Для проверки приготовленного раствора на содержание металлов 4,0 $см^3$ раствора азотной кислоты 1:1 с помощью градуированной пипетки вместимостью 5 $см^3$ помещают в градуированную пробирку вместимостью 20 $см^3$, приливают очищенную воду до объема 20 $см^3$, перемешивают и выполняют измерение массовой концентрации металлов по 10.3. Полученный раствор допускается использовать для консервирования проб воды, если результаты определения металлов не превышают значений величин пределов обнаружения металлов, приведенных в 3.1.

9.2.2 Раствор азотной кислоты, 1 %-ный

Смешивают 3,8 $см^3$ азотной кислоты с 250 $см^3$ очищенной воды, перемешивают. Раствор хранят в склянке с плотно закрывающейся пробкой до израсходования.

9.2.3 Раствор соляной кислоты 1:1

9.2.3.1 Смешивают 250 $см^3$ соляной кислоты с 250 $см^3$ очищенной воды, перемешивают. Раствор хранят в склянке с плотно закрывающейся пробкой до израсходования или до превышения концентрации металлов при проверке в соответствии с 9.2.3.2.

9.2.3.2 Для проверки приготовленного раствора на содержание металлов 5,0 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:1 с помощью пипетки помещают в градуированную пробирку вместимостью 20 $см^3$, приливают очищенную воду до объема 20 $см^3$, перемешивают и выполняют измерение массовой концентрации металлов по 10.3. Если полученные результаты определения металлов превышают значения величин пределов обнаружения, приведенных в 3.1, соляная кислота не соответствует требуемым условиям чистоты. В таком случае очищенный раствор соляной кислоты 1:1 получают путем изотермической дистилляции концентрированной соляной кислоты.

9.2.3.3 Для приготовления раствора очищенной соляной кислоты 1:1 на дно чистого сухого эксикатора наливают концентрированную соляную кислоту, а на вкладыш ставят фарфоровую чашку с таким же объемом очищенной воды. Плотно закрывают эксикатор и оставляют на 3-4 суток. За это время в эксикаторе устанавливается равновесие, и в чашке получается чистый раствор соляной кислоты 1:1, требуемый для проведения анализа. Раствор проверяют на содержание металлов по 9.2.3.2.

9.2.4 Раствор соляной кислоты, 5 моль/$дм^3$

Смешивают 260 $см^3$ концентрированной соляной кислоты (проверенной на чистоту в соответствии с 9.2.3.2) и 360 $см^3$ очищенной воды. Раствор хранят в склянке с плотно закрывающейся пробкой до израсходования или до превышения концентрации металлов при проверке в соответствии с 9.2.3.2.

Если концентрированная соляная кислота загрязнена, вместо раствора соляной кислоты 5 моль/$дм^3$, используют очищенный раствор соляной кислоты, приготовленный по 9.2.3.3.

9.2.5 Раствор соляной кислоты, 0,1 моль/$дм^3$

Смешивают 8 $см^3$ соляной кислоты с 950 $см^3$ очищенной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде с плотно закрывающейся пробкой до израсходования.

9.2.6 Раствор азида натрия, 5 %-ный

В склянку вместимостью 50 $см^3$ приливают 47 $см^3$ очищенной воды, добавляют 2,5 г азида натрия и перемешивают до растворения. Раствор используют в течение рабочего дня.

9.3 Приготовление градуировочных растворов

9.3.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией цинка, меди, железа, марганца и никеля 1,00 $мг/см^3$.

9.3.2 Для приготовления градуировочного раствора цинка вскрывают соответствующую ампулу ГСО и ее содержимое переносят в сухую чистую пластиковую пробирку. Отбирают 1,0 $см^3$ образца с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 1 $см^3$ и переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Добавляют 1,0 $см^3$ соляной кислоты, доводят объем в колбе до метки очищенной водой, перемешивают. Массовая концентрация цинка в градуировочном растворе составит 10,0 $мг/дм^3$ (если концентрация цинка в ГСО не равна точно 1,00 $мг/см^3$, рассчитывают его массовую концентрацию в градуировочном растворе в соответствии с концентрацией конкретного образца). Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более 1 мес.

9.3.3 Для приготовления основных градуировочных растворов меди, железа, марганца и никеля вскрывают соответствующую ампулу ГСО и ее содержимое переносят в сухую чистую пластиковую пробирку. Отбирают по 5,0 $см^3$ каждого образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой и переносят в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$. Добавляют по 1,0 $см^3$ соляной кислоты, доводят объем в колбах до метки очищенной водой, перемешивают. Массовая концентрация меди, железа, марганца и никеля в основных градуировочных растворах составит 50,0 $мг/дм^3$ (если концентрация металлов в ГСО не равна точно 1,00 $мг/см^3$, рассчитывают массовую концентрацию металла в основном градуировочном растворе в соответствии с концентрацией конкретного образца). Растворы хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более 3 мес.

9.3.4 Для приготовления рабочих градуировочных растворов меди, марганца и никеля 20,0 $см^3$ соответствующего основного градуировочного раствора металла с помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 20 $см^3$ помещают в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки раствором соляной кислоты, 0,1 $моль/дм^3$, перемешивают. Массовая концентрация меди, марганца и никеля в рабочих градуировочных растворах составит 10,0 $мг/дм^3$ (если концентрация металлов в ГСО не равна точно 1,00 $мг/см^3$, рассчитывают массовую концентрацию металла в рабочем градуировочном растворе в соответствии с концентрацией конкретного образца). Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более 1 мес.

9.4 Приготовление градуировочных образцов

Для приготовления градуировочных образцов отмеряют градуированными пипетками вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$ и пипеткой с одной отметкой вместимостью 10 $см^3$ объемы градуировочных растворов цинка, меди, железа, марганца и никеля, указанные в таблице 3, переносят их в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки раствором соляной кислоты, 0,1 моль/$дм^3$. Растворы тщательно перемешивают.

Таблица 3 – Объемы градуировочных растворов металлов, используемых при приготовлении градуировочных образцов

Металл	Объемы градуировочных растворов, $см^3$				
	Номер градуировочного образца				
	1	2	3	4	5
Цинк	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
Медь	0,5[1)]	2,0[1)]	1,0	4,0	8,0
Железо	0,8	1,6	2,4	4,0	8,0
Марганец	0,5[1)]	2,0[1)]	1,0	4,0	8,0
Никель	0,5[1)]	2,0[1)]	1,0	4,0	8,0
[1)] Используется рабочий градуировочный раствор металла, в остальных случаях – основной градуировочный раствор.					

Массовые концентрации металлов в градуировочных образцах приведены в таблице 4. Растворы хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более недели.

Таблица 4 - Массовые концентрации металлов в градуировочных образцах

Металл	Массовые концентрации, мкг/$дм^3$				
	Номер градуировочного образца				
	1	2	3	4	5
Цинк	50	100	200	500	1000
Медь	50	200	500	2000	4000
Железо	400	800	1200	2000	4000
Марганец	50	200	500	2000	4000
Никель	50	200	500	2000	4000

9.5 Подготовка измерительного прибора

9.5.1 Атомно-абсорбционный спектрофотометр готовят к работе в соответствии с техническим описанием или руководством по эксплуатации.

Настраивают спектрофотометр на определение цинка, меди, железа, марганца или никеля. Устанавливают в прибор лампу с полым катодом для определения соответствующего металла, настраивают оптимальный режим работы лампы и ширину щели монохроматора,

юстируют положение лампы с полым катодом по максимуму интенсивности излучения.

9.5.2 Зажигают воздушно-ацетиленовое пламя горелки, как описано в руководстве по эксплуатации прибора.

9.6 Установление градуировочных зависимостей

Для установления градуировочных зависимостей цинка, меди, железа, марганца или никеля выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала (абсорбционности) раствора холостого опыта (раствор соляной кислоты, 0,1 моль/дм^3), результаты которых усредняют, если они отличаются друг от друга не более чем на 25 % по отношению к среднему значению. Далее выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала градуировочных образцов в порядке возрастания их концентраций. Полученные результаты для цинка, меди, марганца и никеля в каждом образце усредняют между собой, если расхождения между ними по отношению к среднему значению не превышают 15 % для образцов № 1 и 2, 10 % для образцов № 3 и 4, 5 % для образца № 5. Полученные результаты по измерению массовой концентрации железа для каждого образца усредняют между собой, если расхождения между ними по отношению к среднему значению не превышают 10 % для образцов № 1 и 2 и 5 % для образцов № 3–№ 5.

Средние значения аналитического сигнала используются для расчета градуировочных зависимостей по программе обработки данных спектрофотометра в координатах: массовая концентрация металла в мкг/дм^3 – величина аналитического сигнала в единицах абсорбционности.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Предварительное определение массовой концентрации металлов

При анализе проб воды неизвестного состава, для предварительной оценки содержания металлов и выбора аликвоты для анализа проводят измерение массовой концентрации металлов в законсервированной исходной пробе (см. 9.1), как описано в 10.3.1. Если измеренные концентрации металлов в пробе окажутся ниже концентраций, соответствующих градуировочному образцу № 1 (см. таблицу 4), проводят концентрирование проб согласно 10.2.1, при равных или более высоких концентрациях - согласно 10.2.2. При выборе варианта концентрирования учитывают результат определения металла с наименьшей концентрацией.

При предварительном определении металлов в нефильтрованной пробе выполняют измерение хорошо отстоявшейся или отцентрифугированной (отфильтрованной) пробы так, чтобы в атомизатор прибора не попали частицы осадка.

10.2 Подготовка проб

10.2.1 Если ожидаемая массовая концентрация металлов в пробе (или концентрация, найденная при предварительном измерении) ниже концентрации металлов в градуировочном образце № 1, отбирают мерным цилиндром вместимостью 250 $см^3$ четыре аликвоты законсервированной пробы воды объемом по 200 $см^3$ и помещают их в четыре низких стакана вместимостью 400 $см^3$. При определении валового содержания металлов необходимо предварительно перемешивать пробу энергичным встряхиванием не менее 2 мин.

В каждый стакан добавляют по 10 $см^3$ пероксида водорода. Стаканы с пробой ставят на керамическую панель электроплитки и упаривают пробы в вытяжном шкафу, не допуская кипения, до объема примерно 3 $см^3$. Снимают стаканы с плитки и через 2-3 мин к пробам приливают по 2 $см^3$ пероксида водорода и по 2 $см^3$ раствора соляной кислоты 5 $моль/дм^3$. Вновь нагревают стаканы до уменьшения объема жидкости примерно до 3 $см^3$. Затем снимают стаканы с плитки и медленно, по каплям, прибавляют по 2,0 $см^3$ раствора азида натрия, распределяя его по стенкам стаканов таким образом, чтобы обмыть всю внутреннюю поверхность, после чего продолжают нагревание пробы до прекращения газообразования.

После охлаждения сконцентрированные аликвоты пробы из двух стаканов переносят в одну пробирку с пробкой вместимостью 20 $см^3$, обмывая стаканы очищенной водой не менее двух раз и доводя объем концентрата пробы до 20 $см^3$. Измерение массовой концентрации металлов необходимо выполнить в течение недели или перенести концентраты в пластиковую посуду для выполнения измерений в течение 1 месяца.

Примечание – Допускается проводить упаривание одной аликвоты пробы объемом 200 $см^3$ с доведением объема концентрата до 10 $см^3$, если требуется выполнить измерение массовой концентрации не более трех металлов.

10.2.2 Если ожидаемая массовая концентрация металлов в пробе (или концентрация, найденная при предварительном измерении) равна или выше концентрации металлов в градуировочном образце № 1, отбирают мерным цилиндром вместимостью 250 $см^3$ две аликвоты законсервированной пробы воды объемом по 200 $см^3$ и помещают их в два низких стакана вместимостью 400 $см^3$. При определении валового содержания металлов необходимо предварительно перемешивать пробу энергичным встряхиванием не менее 2 мин. Далее проводят упаривание проб, как описано в 10.2.1. По окончании процедуры концентрирования пробу из каждого стакана переносят в отдельную пробирку вместимостью 20 $см^3$, обмывая стаканы очищенной водой не менее двух раз и доводя объем концентратов пробы до 20 $см^3$.

10.2.3 Для измерения аналитического сигнала металлов в растворе холостой пробы через процедуру пробоподготовки проводят две аликвоты по 50 см^3 очищенной воды, к которым добавляют по 4 см^3 кислоты, использованной для консервации проб, 4 см^3 раствора соляной кислоты 5 моль/дм^3, 24 см^3 пероксида водорода и 4 см^3 раствора азида натрия при выполнении измерений по 10.2.1. При измерениях по 10.2.2 к 50 см^3 очищенной воды добавляют перечисленные растворы и реактивы в уменьшенных вдвое количествах.

10.2.4 При определении массовой концентрации металлов в нефильтрованной пробе нерастворившийся остаток взвеси в концентрате отфильтровывают перед измерением через стекловолоконный фильтр или отделяют центрифугированием концентрата в пластиковой пробирке в течение 10 мин. Таким же образом удаляют осадок, который может образоваться при концентрировании отфильтрованной пробы.

Стекловолоконный фильтр, помещенный в оправу шприцевого фильтра для отделения взвеси в концентрате, перед применением промывают 5 см^3 1 %-ного раствора азотной кислоты и продувают с помощью чистого сухого шприца для удаления остатка жидкости.

10.3 Выполнение измерений

10.3.1 Концентрат пробы с помощью распылителя вводят в воздушно-ацетиленовое пламя горелки в соответствии с руководством по эксплуатации прибора и проводят не менее двух измерений массовой концентрации металла. Полученные результаты массовой концентрации цинка усредняют между собой, если расхождения между ними по отношению к среднему значению не превышают 15 % для концентраций не более 100 мкг/дм^3, 10 % – от 100 до 500 мкг/дм^3, 5 % – от 500 до 1000 мкг/дм^3.

Измеренные массовые концентрации меди, марганца и никеля усредняют между собой, если расхождения между ними по отношению к среднему значению не превышают 15 % для концентраций не более 200 мкг/дм^3, 10 % - от 200 до 2000 мкг/дм^3, 5 % - от 2000 до 4000 мкг/дм^3.

Полученные результаты по измерению массовой концентрации железа усредняют между собой, если расхождения между ними по отношению к среднему значению не превышают 10 % для концентраций не более 1200 мкг/дм^3 и 5 % – от 1200 до 4000 мкг/дм^3.

10.3.2 При получении результата измерения массовой концентрации металлов выше концентрации образца № 5 (см. таблицу 4) концентрат пробы разбавляют. Для этого объемы от 1,0 до 5,0 см^3 концентрата помещают в пробирку вместимостью 10 см^3, доводят до метки очищенной водой, тщательно перемешивают. Далее выполняют измерения согласно 10.3.1. Аликвоту концентрата пробы для разбавления выбирают так, чтобы измеренная массовая концентрация металла в разбавленном растворе превышала массовую концентрацию металла в образце № 3 (см. таблицу 4).

10.4 Мешающие влияния и их устранения

Выполнению измерений массовой концентрации металлов мешает высокая минерализация вод; присутствие взвешенных и коллоидных частиц; большое количество органических веществ вод (о чем может свидетельствовать наличие окраски), которые связывают металлы в устойчивые комплексы.

При достаточно высокой концентрации металлов влияние минерализации можно устранить разбавлением проб очищенной водой.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных частиц устраняют фильтрованием проб.

Для предотвращения образования малорастворимого и устойчивого диоксида марганца MnO_2 в окислительной среде на стенках стакана при концентрировании пробы, в конце процесса упаривания остаток пробы и внутреннюю поверхность стакана тщательно обрабатывают раствором азида натрия.

Для разрушения органических веществ вод и их комплексов с металлами пробы подвергают нагреванию с пероксидом водорода и соляной кислотой в процессе упаривания.

11 Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию цинка, меди, марганца, железа и никеля X, мкг/дм^3, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = X_{гр} \cdot \frac{V_п}{V_к}, \quad (1)$$

где $X_{гр}$ – массовая концентрация металла, рассчитанная по градуировочной зависимости, мкг/дм^3;

$V_п$ – объем пробы воды, взятой для анализа, см^3;

$V_к$ – объем концентрата, см^3.

Если при выполнении измерений концентрат пробы разбавляли, массовую концентрацию металла в анализируемой пробе рассчитывают с учетом степени разбавления по формуле

$$X = X_{гр} \cdot \frac{V_п \cdot 10}{V_к \cdot V_{ал}}, \quad (2)$$

где $V_{ал}$ – аликвота концентрата, отобранная для разбавления, см^3;

10 – объем разбавленного концентрата, см^3.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерения массовой концентрации цинка, меди, марганца, железа и никеля в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \ (P = 0{,}95), \qquad (3)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2{,}77\ \sigma_r$); при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2;

$\pm\Delta$ – границы характеристики погрешности измерения данной массовой концентрации металла, мкг/дм^3 (таблица 2).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности, которые не должны содержать более двух значащих цифр.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_л \ (P=0{,}95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (4)$$

где $\pm\Delta_л$ – границы характеристик погрешности результатов анализа, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мкг/дм^3.

12.3 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности).

13.1.2 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют измерения в соответствии с разделом 10.

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

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (5)$$

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

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (6)$$

где σ_r – показатель повторяемости, мкг/дм^3 (см. таблицу 2).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п. \quad (7)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (7) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3{,}6 \cdot \sigma_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости, поступают в соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.3.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

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

$$К_к = \overline{X}' - \overline{X} - С, \quad (8)$$

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

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

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л X'} + \Delta^2_{л X}} . \quad (9)$$

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{л X'} = 0{,}84\Delta_{X'}$ и $\Delta_{л X} = 0{,}84\cdot\Delta_X$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| K_к | \le K , \quad (10)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R . \quad (11)$$

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725 - 6 или МИ 2881.

14.3 Проверку приемлемости проводят при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (8632) 22-44-70
Телефон (8632) 22-66-68
E-mail gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 427.01.00175-2013

Методика измерений массовой концентрации цинка, меди, железа, марганца и никеля в водах атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени,

разработанная Федеральным Государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт», пр. Стачки, 198, г. Ростов-на-Дону, 344090

и регламентированная РД 52.24.427-2013 Массовая концентрация цинка, меди, железа, марганца и никеля в водах. Методика измерений атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени (18 с.).

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблице 1 и 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Металл	Диапазон измерений массовой концентрации металла X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Цинк	От 3,0 до 5,0 включ.	0,3+0,051·X	0,4+0,077·X	0,7	1,8
	Св. 5,0 до 25,0 включ.			0,19·X	0,30·X
	Св. 25,0 до 50,0 включ.	0,065·X			
Медь	От 2,0 до 200 включ.	0,1+0,036·X	0,1+0,074·X	0,5+0,049·X	0,1+0,15·X
Железо	От 20 до 50 включ.	4	3+0,070·X	1+0,036·X	5+0,14·X
	Св. 50 до 200 включ.	0,064·X			
Марганец	От 2,0 до 200 включ.	0,2+0,048·X	0,081·X	0,12·X	0,8+0,17·X
Никель	От3,0 до 200 включ.	0,4+0,038·X	0,6+0,052·X	0,3+0,041·X	1,2+0,11·X

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Металл	Диапазон измерений массовой концентрации металла X, мкг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мкг/дм^3
Цинк	От 3,0 до 5,0 включ. Св. 5,0 до 25,0 включ. Св. 25,0 до 50,0 включ.	0,8+0,15·X 0,18·X	1,1+0,22·X
Медь	От 2,0 до 200 включ.	0,3+0,0,1·X	0,3+0,21·X
Железо	От 20 до 50 включ. Св. 50 до 200 включ.	11 0,18·X	8+0,2·X
Марганец	От 2,0 до 200 включ.	0,6+0,14·X	0,23·X
Никель	От3,0 до 200 включ.	1,1+1,06·X	1,7+0,15·X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.427-2013.

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

Дата выдачи свидетельства 11.01.2013.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru