ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
_____ А.А.Соловьянов
"25" января 1998 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

ПНД Ф 16.1:2.3:3.11 -98

Методика допущена для целей государственного
экологического контроля

МОСКВА
1998г.

(издание 2005 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Госкомэкологии России.

Главный метролог
Госкомэкологии России

Начальник ГУАК Г.М.Цветков

Разработчик: Центр Исследования и Контроля Воды

Адрес: 195009, г. Санкт-Петербург, ул. Комсомола, д. 9, литер К.
Телефон/факс: (812) 542 72 38

1. Область применения и принцип метода.

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений (МВИ) массовой доли ***алюминия, бария, бериллия, бора, ванадия, висмута, вольфрама, железа, иттрия, кадмия, кальция, калия, кобальта, лантана, лития, магния, марганца, меди, молибдена, мышьяка, натрия, никеля, олова, рубидия, свинца, селена, серы, серебра, скандия, стронция, сурьмы, таллия, теллура, титана, тория, урана, фосфора, хрома, церия, цезия, цинка*** в твердых пробах (почвы, донные отложения, компосты, кеки, осадки очистных сооружений, горные породы, пробы растительного происхождения и др.) методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной аргоновой плазме (ИСП-МС) и атомно-эмиссионным методом с ионизацией в индуктивно связанной аргоновой плазме (ИСП-АЭ) в следующих диапазонах:

алюминий	от	5,0	мг/кг	до	500000	мг/кг
барий	от	5,0	мг/кг	до	100000	мг/кг
бериллий	от	0,05	мг/кг	до	100000	мг/кг
бор	от	1,0	мг/кг	до	100000	мг/кг
ванадий	от	0,1	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
висмут	от	0,1	мг/кг	до	100000	мг/кг
вольфрам	от	0,1	мг/кг	до	100000	мг/кг
железо	от	5,0	мг/ кг	до	500000	мг/ кг
иттрий	от	0,1	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
кадмий	от	0,05	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
кальций	от	5,0	мг/ кг	до	500000	мг/ кг
калий	от	5,0	мг/ кг	до	500000	мг/ кг
кобальт	от	0,1	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
лантан	от	0,05	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
литий	от	0,1	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
магний	от	5,0	мг/ кг	до	500000	мг/ кг
марганец	от	0,1	мг/ кг	до	500000	мг/ кг
медь	от	0,1	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
молибден	от	0,1	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
мышьяк	от	0,1	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
натрий	от	5,0	мг/ кг	до	500000	мг/ кг
никель	от	0,1	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
олово	от	0,1	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
рубидий	от	0,1	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
свинец	от	0,1	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
селен	от	0,1	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
сера	от	50	мг/ кг	до	500000	мг/ кг
серебро	от	0,1	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
скандий	от	0,1	мг/ кг	до	100000	мг/ кг

стронций	от	0,1	мг/ кг	до	500000	мг/ кг
сурьма	от	0,1	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
таллий	от	0,1	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
теллур	от	0,1	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
титан	от	5,0	мг/ кг	до	500000	мг/ кг
торий	от	0,05	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
уран	от	0,05	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
фосфор	от	5,0	мг/ кг	до	500000	мг/ кг
церий	от	0,05	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
хром	от	0,1	мг/ кг	до	100000	мг/ кг
цезий	от	0,1	мг/кг	до	100000	мг/кг
цинк	от	5,0	мг/ кг	до	500000	мг/ кг

Методы измерения предполагают перевод элементов из твердых объектов в раствор анализируемой пробы смесью сильных кислот и окислителей. Выбор способа разложения зависит от природы анализируемой пробы.

Методы ИСП - АЭ и ИСП - МС основаны на зависимости аналитического сигнала определяемого металла от его концентрации в растворе анализируемой пробы.

Метод ИСП-АЭ основан на измерении интенсивности спектральной линии излучения атома определяемого элемента, переведенного в возбужденное состояние. Интенсивность излучения зависит от значения массовой концентрации элемента в растворе анализируемой пробы. В высокочастотную индуктивно связанную аргоновую плазму, поддерживаемую в горелке при атмосферном давлении, при помощи перистальтического насоса вводится жидкая проба в аэрозольном состоянии. В плазменном факеле горелки происходит полное испарение микро капель аэрозоля, термическая диссоциация вещества пробы на молекулы и атомы, возбуждение и ионизация атомов, эффективность которых для большинства элементов оказывается близка к 100%. Во время нахождения в плазме (2 - 3 миллисекунды) атомы или молекулы при переходе из возбужденного в основное состояние излучают свет на длине волны, характерной для определяемого элемента. Этот эффект используется в методе атомно-эмиссионной спектрометрии. Излучение фиксируется фотоэлектронными умножителями (ФЭУ), которые преобразуют его в цифровой сигнал.

В методе ИСП-МС источником возбужденных ионов служит так же аргоновая плазма, но каждый химический элемент периодической системы имеет уникальный ряд стабильных изотопов, что позволяет точно идентифицировать присутствие данного элемента в пробе методом масс-спектрометрии. В этом случае после плазмы частицы проходят через систему электронных линз и квадрупольный масс-фильтр на масс-детектор. Сигналы хранятся в памяти компьютера и используются для расчетов и для контроля работы прибора.

Перечень длин волн излучения определяемых элементов при использовании метода ИСП-АЭ приведен в таблице 1.

Таблица 1

Перечень используемых каналов и длин волн анализируемых элементов при использовании спектрометра ICAP 61E

Символ элемента	№ канала	Длина волны излучения, нм	Порядок	Символ элемента	№ канала	Длина волны излучения, нм	Порядок
Al	8	308.215	1	Mn	47	257.610	1
As	13	189.042	2	Mo	18	202.030	2
Fe	46	271.441	1	Na	39	330.232	1
B	25	249.678	2	Ni	23	231.604	2
Ba	24	493.409	1	Pb	48	220.353	1
Be	9	313.933	1	Sb	19	206.838	2
Ca	10	317.933	1	Sn	2	189.989	1
Cd	22	226.502	2	Sr	20	421.552	1
Co	4	228.616	1	Ti	14	334.941	1
Cr	5	267.716	1	V	7	292.409	1
Cu	11	324.754	1	Zn	3	206.200	1
K	1	766.491	1	Mg	6	279.079	1

Перечень используемых изотопов элементов, которые используют при измерении методом ИСП-МС, приведен в таблице 2.

Таблица 2

Символ элемента	Масса изотопа, а. е. м.	Символ элемента	Масса изотопа, а. е. м.
Al	27	Pb	206, 207, 208
Ba	135, 137	Se	77, 78, 82
Be	9	Sb	121, 123
V	51	Ti	47, 49
Bi	209	Te	125, 128
W	182	Zn	66, 68
Fe	56, 57	Y	89
Cd	111, 112, 114	La	139
Ca	43, 44	Li	6, 7
K	39	Rb	85
Co	59	S	34
Mg	24	Ag	107, 109
Cr	52, 53	Sc	45
Mn	55	Sr	88
Cu	63, 65	Tl	205
Mo	95, 98	Th	232
As	75	U	238
Ni	58, 60	P	31
Na	23	Ce	140
Sn	118, 120	Cs	133

2 Нормативные ссылки

В настоящем документе использованы ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ 8.417-2002 ГСИ. Единицы величин.

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

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

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

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

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

ГОСТ 12.4.021-75 ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 17.4.3.01-83 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб.

ГОСТ 177-88 Водорода перекись. Технические условия

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

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

ГОСТ 6613-86 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.

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

ГОСТ 10484-78 Кислота фтористоводородная. Технические условия.

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

ГОСТ 14261-77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия.

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

ГОСТ 19908-90 Тигли, чашки, стаканы, колбы, воронки, наконечники и пробки из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия.

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

ГОСТ 28168-89 Почвы. Отбор проб.

ГОСТ 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний.

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

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

3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Атомно-эмиссионный спектрометр с ионизацией в индуктивно связанной плазме, например TRACE ICAP 61E фирмы Thermo Jarrell Ash, или любой другой аналогичный, обладающий метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанного.

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

Государственные стандартные образцы по ГОСТ 8.315 (ГСО) состава водных растворов ионов алюминия, бария, бериллия, бора, ванадия, висмута, вольфрама, железа, иттрия, кадмия, кальция, калия, кобальта, лантана, лития, магния, марганца, меди, молибдена, мышьяка, натрия, никеля, олова, рубидия, свинца, селена, серы, серебра, скандия, стронция, сурьмы, таллия, теллура, титана, тория, урана, фосфора, хрома, цезия, церия, цинка или их смеси с погрешностью аттестованного значения не более 2%.

Примечание - при отсутствии в государственном реестре утвержденных типов необходимых ГСО или многоэлементных стандартных растворов ионов элементов импортного производства допускается использовать СОП и аттестованные смеси водных растворов ионов элементов.

Многоэлементные стандартные водные растворы ионов железа, калия, кальция, натрия, магния, стронция, серебра, алюминия, мышьяка, бария, бериллия, кадмия, кобальта, хрома, меди, марганца, молибдена, никеля, свинца, сурьмы, селена, таллия, ванадия, цинка, тория, урана и других - производства фирмы Agilent № 5183-4682 и № 8500-6940, № 8500-6942, № 8500-6944 или любой другой аналогичный с погрешностью аттестованного значения не более 2 %.

Государственные стандартные образцы состава почв, например, чернозема типичного (комплект СЧТ) ГСО 2507-83, 2508-83, 2509-83.

Государственный стандартный образец состава горной породы, например, «Габбро Эссекситовое» (СГД-1А) № 521-84П.

Государственный стандартный образец состава горной породы, например, «Трапп» (СТ-1А) № 519-84П.

Государственный стандартный образец состава донных отложений оз. Байкал (БИЛ-2) ГСО № 7176-95.

Государственные стандартные образцы состава континентальных осадочных отложений, например, 5364-90 (ООКО204), 56-366-90 (ООКО302).

Отраслевой стандартный образец состава (Агрохимических показателей) почвы, например, серой лесной легкосуглинистой САСлП – 05/1 ОСО № 39103.

Отраслевой стандартный образец состава (Агрохимических показателей) засоленной почвы САЗП – 98 ОСО № 39804.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 210 г, ценой деления 0,1 мг и погрешностью не более 0,75 мг.

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770, 2 класса точности.

Колбы мерные по ГОСТ 1770, 2 класса точности.

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

Пипетки градуированные по ГОСТ 29227, 2 класса точности.

Устройство для микроволнового разложения "MARS-5"с максимальной выходной мощностью излучения 1200 Вт и фиксированной частотой излучения 2450 МГц, сосудами для микроволнового разложения типа HP-500 Plus., или любое другое аналогичное устройство, обладающее техническими характеристиками не хуже указанных.

Термометр от 0 до 100 ^{0}С 2-го класса точности по ГОСТ 28498.

Стаканы или колбы термостойкие по ГОСТ 25336.

Фильтры бумажные обеззоленные, синяя лента, например, по ТУ 6-09-1678-86.

Ступка и пестик фарфоровые по ГОСТ 9147

Сита почвенные с сеткой 1 мм по ГОСТ 6613.

Посуда из стеклоуглерода.

Шкаф сушильный лабораторный.

Электроплита по ГОСТ 14919.

Пробирки из фторопласта емкостью 10 см^3.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

Кислота азотная, например, по ГОСТ 11125.

Кислота хлористоводородная, например, по ГОСТ 14261.

Кислота фтористоводородная х.ч., например, по ГОСТ 10484.

Кислота хлорная ХЧ, например, по ТУ 6-09-2878-84.

Перекись водорода, например по ГОСТ 177.

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

Индий металлический, х.ч.

Мельница зерновая лабораторная.

Аргон газообразный высокой чистоты по ГОСТ 10157.

Гелий газообразный, чистоты не менее 99,995 %.

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

4 Подготовка к выполнению измерений.

4.1 Отбор проб.

Отбор хранение, транспортировка и подготовка для анализа проб производится в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-84, ГОСТ 28168-89, другими нормативными документами, правилами, инструкциями, утвержденными и применяемыми в установленном порядке.

4.2 Приготовление вспомогательных растворов.

Растворы кислот готовят в вытяжном шкафу. Срок хранения растворов кислот не более 6 мес. Кислоты, используемые для приготовления растворов, консервации и подготовки проб к анализу, должны быть особой чистоты (ос.ч.) или химически чистые (х.ч.).

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

Для приготовления 1 дм^3 раствора мерным цилиндром вместимостью 100 см^3 отмеряют 20 см^3 концентрированной азотной кислоты и переносят в мерную колбу

вместимостью 1 дм^3, в которую предварительно помещают 20 см^3 бидистиллированной или деионизированной воды, и доводят объем раствора бидистиллированной или деионизированной водой до метки. Раствор тщательно перемешивают.

4.2.2 Приготовление раствора азотной кислоты молярной концентрации 5,0 моль/дм^3.

Для приготовления 1 дм^3 раствора мерным цилиндром вместимостью 500 см^3 отмеряют 350 см^3 концентрированной азотной кислоты и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, в которую предварительно помещают 500 см^3 бидистиллированной или деионизированной воды, и доводят объем раствора бидистиллированной или деионизированной водой до метки. Раствор тщательно перемешивают.

4.2.3 Приготовление раствора хлористоводородной кислоты молярной концентрации 6,0 моль/дм^3.

Для приготовления 1 дм^3 раствора мерным цилиндром вместимостью 500 см^3 отмеряют 495 см^3 концентрированной хлористоводородной кислоты и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, в которую прилито приблизительно 200 см^3 бидистиллированной или деионизированной воды, затем доводят раствор до метки бидистиллированной или деионизированной водой. Раствор тщательно перемешивают.

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

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

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

Для приготовления 100 см^3 раствора в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят пипеткой 10 см^3 раствора ионов индия по 4.2.4, затем добавляют 2 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят объем до метки бидистиллированной или деионизированной водой. Раствор перемешивают. Срок хранения раствора не более 3 мес.

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

Для приготовления 500 см^3 раствора в мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят 2,5 см^3 раствора ионов индия по 4.2.5, затем добавляют 10 см^3 концентрированной азотной кислоты и объем раствора в колбе доводят до метки бидистиллированной или деионизированной водой. Раствор перемешивают. Срок хранения раствора не более 1 мес.

4.2.7 Приготовление раствора ионов мышьяка с массовой концентрацией 10 мг/дм^3

Раствор готовят из соответствующего ГСО или СОП раствора ионов мышьяка. Процедура приготовления раствора по инструкции по применению.

4.3 Приготовление градуировочных растворов

Серии градуировочных многоэлементных растворов могут быть приготовлены из однокомпонентных ГСО, многокомпонентных ГСО, например, ГСОРМ - 27 или ГСОРМ - 30, или аттестованных многоэлементных смесей и многоэлементных растворов импортного производства.

Рекомендуемые массовые концентрации градуировочных многоэлементных растворов для методов ИСП-АЭ и ИСП-МС приведены в таблицах Приложения А.

4.3.1 Приготовление рабочих и градуировочных растворов серий «А», «В», «С» для метода ИСП-АЭ

4.3.1.1 Рабочий многоэлементный раствор «А1» готовят из соответствующих однокомпонентных ГСО состава водных растворов ионов элементов (Fe, Ti, Cr, Cu, Co, Pb, Ni, Mn, As, Sb, V, Zn, Mo, Se, Be, Tl, Cd) так, чтобы конечные номинальные массовые концентрации ионов элементов в растворе составляли 10 мг/дм^3. Например, из каждого стандартного образца состава водного раствора иона элемента с номинальной массовой концентрацией 1,0 г/дм^3 отбирают 1 см^3, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки раствором азотной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/дм^3. Тщательно перемешивают.

4.3.1.2 Рабочий многоэлементный раствор «А2» с массовой концентрацией элементов 0,1 мг/дм^3

Для приготовления 100 см^3 раствора «А2» берут 1 см^3 рабочего многоэлементного раствора «А1», помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, разбавляют азотной кислотой молярной концентрации 0,3 моль/дм^3, доводят объём содержимого колбы до метки и тщательно перемешивают.

4.3.1.3 Рабочий многоэлементный раствор «В» готовят из соответствующих однокомпонентных ГСО состава водных растворов ионов элементов (B, Ba, Sr) так, чтобы конечные номинальные массовые концентрации ионов элементов в растворе составляли 1,0 мг/дм^3. Например, из каждого стандартного образца состава водного раствора иона элемента с номинальной массовой концентрацией 0,1 г/дм^3 отбирают 1 см^3, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки раствором азотной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/дм^3. Тщательно перемешивают.

4.3.1.4 Рабочий многоэлементный раствор «С» готовят из многокомпонентного ГСО состава водных растворов ионов элементов (Al, Ca, Mg, K, Na) так, чтобы конечные номинальные массовые концентрации ионов элементов в растворе составляли 10 мг/дм^3. Например, из стандартного образца состава водного раствора ионов элементов с номинальной массовой концентрацией 1,0 г/дм^3 (например, ГСОРМ-30) отбирают 1 см^3, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки раствором азотной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/дм^3. Тщательно перемешивают.

4.3.1.5 Приготовление градуировочных многоэлементных растворов для метода ИСП-АЭ

Градуировочные многоэлементные растворы готовят из рабочих многоэлементных растворов соответствующих серий («А», «В», «С»), а также непосредственно из однокомпонентных ГСО, многокомпонентных ГСО, (например ГСОРМ-30), или аттестованных многоэлементных смесей и многоэлементных растворов импортного производства. Готовят не менее двух градуировочных растворов. Для приготовления градуировочных растворов в мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают аликвоты растворов в соответствии с рекомендациями Приложения А (таблицы 1, 2, 3), доводят до метки азотной кислотой молярной концентрации 0,3 моль/дм^3 и тщательно перемешивают.

4.3.1.6 Приготовление градуировочных растворов серебра и олова

Градуировочные растворы каждого элемента готовят путем разбавления в мерной посуде соответствующего ГСО раствором азотной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/дм^3. Их число для каждого элемента должно быть не менее двух. Процедура приготовления растворов в соответствии с инструкцией по применению ГСО.

Градуировочные растворы каждого определяемого элемента должны охватывать весь диапазон измерений массовой концентрации его в анализируемом растворе пробы.

4.3.2 Приготовление рабочих многоэлементных растворов для метода ИСП-МС

Для метода ИСП-МС рабочие многоэлементные растворы рекомендуется готовить из многоэлементных стандартных растворов. Пример приготовления градуировочных растворов из многоэлементных стандартных растворов фирмы Agilent приведен в 4.3.2.1 – 4.3.3.

4.3.2.1 Приготовление рабочего многоэлементного раствора (26 элементов) № 1.

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

Массовая концентрация элементов в стандартном растворе:
кальций, железо, калий, магний, натрий – по 1000 мг/дм^3;
стронций – 100 мг/дм^3;
алюминий, мышьяк, барий, бериллий, кадмий, кобальт, хром, медь, марганец, молибден, никель, свинец, серебро, сурьма, селен, таллий, ванадий, цинк, торий, уран – по 10 мг/дм^3.

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

4.3.2.2 Приготовление рабочего многоэлементного раствора № 2 с массовой концентрацией лития, рубидия и цезия 0,1 мг/дм^3.

Рабочий раствор ионов элементов готовят из многоэлементного стандартного водного раствора Multi-Element Calibration Standard –2A № 8500-6940 производства фирмы Agilent. Массовая концентрация элементов в стандартном растворе 10 мг/дм^3.

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

4.3.2.3 Приготовление рабочего многоэлементного раствора № 3 с массовой концентрацией бора, серы, фосфора, вольфрама и титана 0,1 мг/дм^3

Рабочий раствор ионов элементов готовят из многоэлементного стандартного водного раствора Multi-Element Calibration Standard –4 № 8500-6942 производства фирмы Agilent. Массовая концентрация элементов в стандартном растворе 10 мг/дм^3.

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

4.3.2.4 Приготовление рабочего многоэлементного раствора № 4 с массовой концентрацией иттрия, лантана, скандия, тория и церия 0,1 мг/дм^3

Рабочий раствор ионов элементов готовят из многоэлементного стандартного водного раствора Multi-Element Calibration Standard –1 № 8500-6944 производства фирмы Agilent. Массовая концентрация элементов в стандартном растворе 10 мг/дм^3.

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

4.3.3 Приготовление градуировочных многоэлементных растворов для метода ИСП-МС

Градуировочные растворы готовят из рабочих многоэлементных растворов, а также из многоэлементных стандартных растворов. Готовят не менее двух градуировочных растворов. Для приготовления градуировочных растворов в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ отбирают в соответствии с рекомендациями таблиц 4, 5, 6, 7 Приложения А аликвоты рабочего многоэлементного раствора или многоэлементного стандартного раствора, доводят до метки азотной кислотой молярной концентрации 0,3 моль/$дм^3$ и тщательно перемешивают.

4.3.4 Приготовление градуировочных растворов висмута, теллура, олова

Градуировочные растворы каждого элемента готовят путем разбавления в мерной посуде соответствующего стандартного образца раствором азотной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/$дм^3$. Процедура приготовления растворов в соответствии с инструкцией по применению ГСО.

Градуировочные растворы каждого определяемого элемента должны охватывать весь диапазон измерений массовой концентрации его в анализируемом растворе проб. Их число должно быть не менее двух.

4.3.5 Срок хранения рабочих и градуировочных растворов

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

4.3.6 Холостой раствор

В качестве холостого раствора применяют раствор азотной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/$дм^3$ по 4.2.1.

4.3.7 Приготовление контрольных растворов ионов элементов

Контрольные растворы, используемые для контроля стабильности градуировочных характеристик, выбирают из серий рабочих и градуировочных растворов в зависимости от ожидаемой массовой концентрации определяемых элементов или готовят специально с учетом перечня анализируемых элементов и их концентраций

4.4 Подготовка и градуировка спектрометров

4.4.1 Спектрометры подготавливают к работе в соответствии с Руководством по эксплуатации, Приложением Б (ИСП-АЭ) и Приложением В (ИСП-МС).

Прибор выдерживается во включенном состоянии в течение 20 - 30 минут с целью стабилизации режима работы. Перед выполнением серии измерений производится контроль параметров работы прибора в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

4.4.2 Градуировка спектрометров

Градуировку спектрометров (масс-спектрометра или атомно-эмиссионного спектрометра) проводят в соответствии с инструкциями по эксплуатации приборов.

4.4.2.1 Градуировку атомно-эмиссионного спектрометра проводят в соответствии с разделом 5.3 Руководства по эксплуатации прибора.

Для определения градуировочных характеристик по всем определяемым элементам, измеряют не менее двух раз аналитический сигнал холостого раствора по 4.3.6 и не менее двух градуировочных растворов элементов из каждой серии, приготовленных по 4.3.1.5 и 4.3.1.6 в порядке возрастания массовых концентраций определяемых элементов (таблицы 1, 2, 3 Приложения А).

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

Проверку градуировочных характеристик, хранящихся в памяти прибора, проводят ежедневно перед началом измерений серии подготовленных проб, в соответствии с краткой инструкцией к прибору, приведенной в Приложении Б. Растворы для проверки градуировки готовят по 4.3.6 и 4.3.1.5 и 4.3.1.6 (см. таблицы 1, 2, 3 Приложения А).

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

Для определения градуировочных характеристик по всем определяемым элементам, измеряют не менее двух раз аналитический сигнал холостого раствора по 4.3.6 и не менее двух раз аналитический сигнал градуировочных растворов элементов из каждой серии, приготовленных по 4.3.3, 4.3.4 в порядке возрастания массовых концентраций определяемых элементов.

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

4.4.2.3 Контроль стабильности градуировочных характеристик:

Образцами для контроля стабильности градуировочных характеристик являются градуировочные растворы, приготовленные по 4.3.1.5, 4.3.1.6, 4.3.3, 4.3.4 и (или) контрольные растворы. В качестве контрольного раствора рекомендуется раствор с массовой концентрацией ионов элементов от 0,01 - 0,1 мг/дм^3, а для ионов кальция, магния, калия, натрия - 10 мг/дм^3.

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

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

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

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

G - норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, G = 10 %.

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

4.5 Устранение мешающих влияний

Коррекцию фона при возникновении матричных эффектов и учет взаимного влияния измеряемых элементов за счет спектральных наложений (эффект интерференции) проводят при помощи программного обеспечения спектрометров в соответствии с руководством по эксплуатации спектрометра. (см. Приложение Б)

Для метода ИСП-МС проблемы, связанные с полиатомными ионами, вызванными матрицей образца, реагентов и газов плазмы, устраняются при использовании октопольной ячейки. Влияние полиатомных ионов устраняется путем их избирательного разрушения в результате взаимодействия с молекулами реакционного газа гелия, напускаемого в ячейку (см. Приложение В).

5. Выполнение измерений

5.1 Переведение твердых проб в раствор

Анализируемая проба должна быть предварительно подготовлена для анализа в соответствии с требованиями нормативных документов и целей исследования. Пробы доставленные в лабораторию для проведения анализа должны быть представительными (общий вес пробы не менее 10 г) и воздушно-сухими.

Навеску анализируемой пробы берут в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3.

Определяемые элементы	Предполагаемое содержание определяемых элементов в анализируемых пробах, мг/кг (млн$^{-1}$)	Навеска анализируемой пробы, г	Общий объем приготавливаемого раствора анализируемой пробы, см^3	Дополнительное разбавление раствора анализируемой пробы
Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti, S, P, Zn	5,0 - 500000	0,1-1,0	100	1:100
Be, B, Bi, W, Y, Cd, Co, La, Li, Cu, Mo, Ni, Sn, Rb, Se, Cr, As, Sb, V, Pb, Ag, Sc, Sr, Sb, Tl, Te, Ce, Th, U	0,05 - 100000	0,2-2,0	50-100	1:10 или 1:20

Метод разложения выбранной навески определяется техническим заданием Заказчика и необходимостью определения различных форм элементов в пробе.

5.1.1 Определение валовых содержаний элементов в твердых пробах (горные породы, почвы, донные отложения и др.)

При определении валового содержания элементов используется способ разложения пробы смесью азотной, фтористоводородной и хлорной кислот для полного вскрытия навески.

Навеску пробы массой 0,1 - 1,0 г помещают во фторопластовую или стеклоуглеродную чашку, добавляют 20 $см^3$ концентрированной азотной кислоты (марки о.с.ч.) и 10 $см^3$ концентрированной фтористоводородной кислоты (х.ч.), осторожно перемешивают, нагревают на электрической плите до 95 ^{0}С. При этой температуре пробы доводят до состояния "влажных солей", затем добавляют 5 $см^3$ концентрированной хлорной кислоты (х.ч.) и осторожно перемешивают. Нагревают чашки с анализируемыми пробами до прекращения выделения паров хлорной кислоты, затем охлаждают. Охлажденные пробы выщелачивают в 20 $см^3$ раствора хлористоводородной кислоты молярной концентрации 6 моль/$дм^3$ при слабом нагревании в течение 30 минут. После охлаждения анализируемый раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 или 100 $см^3$ в зависимости от навески и предполагаемых содержаний определяемых элементов, доводят деионизированной или бидистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и помещают в полиэтиленовый флакон вместимостью 50-100 $см^3$.

"Холостую пробу" готовят параллельно с партией анализируемых проб, и она содержит те же реактивы и в тех же количествах, что и анализируемая проба.

5.1.2 Для определения содержания группы кислоторастворимых элементов в пробах кеков, осадков станций аэраций, экологических объектах окружающей среды (например, почв) и проб растительности применяются следующие способы разложения:

5.1.2.1 Способ №1. Разложение анализируемых проб смесью концентрированной азотной кислоты и перекиси водорода для извлечения группы кислоторастворимых элементов (пробы кеков и осадков, растительности).

Навеску анализируемой пробы массой 1,0 - 2,0 г помещают в стеклянный стакан, приливают 20 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, перемешивают и постепенно нагревают на электрической плите до температуры 95 ^{0}С, избегая бурного кипения. При уменьшении объема пробы до 10 $см^3$, пробу охлаждают и добавляют 2 $см^3$ 33 %-ной перекиси водорода, затем снова нагревают пробу до состояния "влажных солей". После охлаждения, к пробе добавляют 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и около 20 $см^3$ бидистиллированной или деионизированной воды и выщелачивают при слабом нагревании до растворения солей, затем раствор пробы охлаждают. После охлаждения анализируемый раствор доводят бидистиллированной или деионизированной водой до объема 100 $см^3$.

В случае, если в обработанной анализируемой пробе осталась взвесь, ее удаляют фильтрованием пробы в сухую посуду через фильтр "синяя лента".

"Холостую пробу" готовят параллельно с партией анализируемых проб, и она содержит те же реактивы и в тех же количествах, что и анализируемые пробы.

5.1.2.2 Способ № 2. Кислотная экстракция металлов из проб почв азотной кислотой молярной концентрации 5,0 моль/$дм^3$

Навеску анализируемой пробы массой 1,0 - 2,0 г помещают в термостойкую колбу вместимостью 50 $см^3$, цилиндром вместимостью 10 $см^3$ приливают 5 или 10 $см^3$ азотной кислоты молярной концентрации 5,0 моль/$дм^3$ (соотношение почва : кислота = 1 : 5). Вращательными движениями колбы осторожно смачивают и перемешивают пробу анализируемой почвы. Колбы закрывают «слезками», помещают на электрическую плиту и при слабом нагревании выдерживают в течение 3-х часов. Через каждый час нагревания пробы осторожно перемешивают вращательными движениями. Через три часа пробы снимают с плиты и охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения пробы фильтруют в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$, промывая фильтр бидистиллированной

или деионизированной водой. Полученный фильтрат доводят до метки бидистиллированной или деионизированной водой и хорошо перемешивают.

"Холостую пробу" готовят параллельно с партией анализируемых проб, и она содержит те же реактивы и в тех же количествах, что и анализируемые пробы.

5.1.2.3 Способ № 3. Микроволновое разложение анализируемых проб растительного происхождения

Пробы растительности должны быть воздушно-сухими, однородными и измельченными при помощи лабораторной мельницы или ступки до 1 меш.

Навеску анализируемой пробы массой 0,1 – 0,5 г помещают во фторопластовый вкладыш микроволновой печи и добавляют 10 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Далее вставляют фторопластовый вкладыш в автоклав в соответствии с Руководством по эксплуатации (Operation manual) микроволновой печи, соблюдая все меры предосторожности. Автоклавы помещают в микроволновую печь, устанавливают программу разложения пробы рекомендованную фирмой изготовителем микроволновой печи и приведенной в Руководстве. Для проб растительности применяют следующий режим нагрева: подъем температуры до 210 °С в течение 25 мин, выдерживание в течение 10 мин при температуре 210°С, охлаждение до температуры 45 °С. Охлажденный автоклав осторожно встряхивают для перемешивания содержимого и приоткрывают крышку для уравновешивания давления. Качественно разложенная проба после отгона окислов азота должна представлять собой бесцветный или желтоватый прозрачный раствор, без не растворившихся частиц на дне и на стенках фторопластового вкладыша. Затем охлажденный до комнатной температуры раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 или 100 $см^3$ в зависимости от ожидаемого содержания элемента в пробе, обмывают стенки вкладыша небольшими порциями бидистиллированной или деионизированной воды, доводят до метки и тщательно перемешивают.

"Холостую пробу" готовят параллельно с партией анализируемых проб, выполняя все указанные выше операции, и она содержит те же реактивы и в тех же количествах, что и анализируемые пробы.

Примечание - Для длительного хранения все растворы анализируемых проб, приготовленные по 5.1, переносят в полиэтиленовые флаконы вместимостью 50-100 $см^3$.

5.2 Измерение массовых концентраций элементов в растворах анализируемых проб

5.2.1 Метод ИСП-АЭ

Растворы проб, приготовленные по 5.1, при помощи перистальтического насоса, подают в распылительную камеру атомно-эмиссионного спектрометра, и в токе аргона образовавшаяся аэрозоль попадает в горелку, в которой происходит ионизация атомов.

Аналитические сигналы эмиссии возбужденных атомов измеряются и обрабатываются при помощи стандартного программного обеспечения спектрометра. В том числе, производится коррекция фона (при возникновении матричных эффектов) и учет взаимного влияния измеряемых элементов. Установки рабочих параметров при измерениях приведены в приложении «Б».

5.2.2 Метод ИСП-МС

Анализируемые растворы проб, приготовленные по 5.1, при помощи перистальтического насоса, подают в распылительную камеру масс-спектрометра, и в токе аргона образовавшаяся аэрозоль попадает в горелку, в которой происходит ионизация атомов. Устанавливают оптимальный режим регистрации масс-спектров и измерений в

соответствии рекомендациями инструкции по эксплуатации прибора. Установки рабочих параметров при измерениях приведены в приложении «В».

5.3 Если в результате измерений полученное значение массовой концентрации элементов в анализируемом растворе будет выше верхней границы градуировочного диапазона, то раствор следует разбавить бидистиллированной или деионизированной водой, но не более, чем в 100 раз.

6 Вычисление и оформление результатов измерений

Расчет массовой концентрации определяемых элементов проводят при помощи программного обеспечения приборов на основании градуировочной характеристики, установленной по 4.4.2.

Содержание (массовую долю) анализируемых металлов в пробе с учетом взятой на анализ навески исследуемой пробы и разведения, в мг/кг (y) рассчитывают по формуле:

$$y = (C * V) / m,$$

где C -массовая концентрация элемента в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;

m - масса навески, г;

V - объем анализируемого раствора, см^3.

7 Характеристики погрешности измерений

Методика выполнения измерений обеспечивает с вероятностью P=0,95 получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 4.

Таблица 4

Наименование элемента	Диапазон измерений, мг/кг	Границы интервала, в котором относительная погрешность находится с вероятностью P= 0,95, ± δ, %	Стандартное отклонение промежуточной прецизионности (при различиях по факторам "время", "оператор", "оборудование"), $\sigma_{i(т,о,е)}$, %
1	2	3	4
алюминий	от 5,0 до 500000 включ.	26	13
барий	от 5,0 до 100000 включ.	30	13
бериллий	от 0,05 до 100000 включ.	40	13
бор	от 1,0 до 100000 включ.	30	12
ванадий	от 0,1 до 100000 включ.	25	10
висмут	от 0,1 до 100000 включ.	50	12
вольфрам	от 0,1 до 100000 включ.	50	20
железо	от 5,0 до 500000 включ.	28	12
иттрий	от 0,1 до 100000 включ.	40	12
кадмий	от 0,05 до 100000 включ.	50	23
калий	от 5,0 до 500000 включ.	40	15

1	2	3	4
кальций	от 5,0 до 500000 включ.	30	12
кобальт	от 0,1 до 100000 включ.	40	15
лантан	от 0,05 до 100000 включ.	40	12
литий	от 0,1 до 100000 включ.	40	15
магний	от 5,0 до 500000 включ.	30	12
марганец	от 0,1 до 500000 включ.	30	12
молибден	от 0,1 до 100000 включ.	40	18
мышьяк	от 0,1 до 100000 включ.	50	15
натрий	от 5,0 до 500000 включ.	40	15
никель	от 0,1 до 100000 включ.	35	15
медь	от 0,1 до 100000 включ.	20	7
олово	от 0,1до 100000 включ.	40	18
рубидий	от 0,1до 100000 включ.	40	15
свинец	от 0,1до 100000 включ.	25	10
селен	от 0,1 до 100000 включ.	50	20
сера	от 50 до 500000 включ.	30	10
серебро	от 0,1 до 100000 включ.	40	18
скандий	от 0,1 до 100000 включ.	50	18
стронций	от 0,1 до 500000 включ.	30	10
сурьма	от 0,1 до 100000 включ.	50	20
таллий	от 0,1 до 100000 включ.	30	12
теллур	от 0,1 до 100000 включ.	50	20
титан	от 5,0 до 500000 включ.	32	15
торий	от 0,05 до 100000 включ.	50	20
уран	от 0,05 до 100000 включ.	50	20
фосфор	от 5,0 до 500000 включ.	30	12
хром	от 0,1 до 100000 включ.	20	10
церий	от 0,05 до 100000 включ.	40	12
цезий	от 0,1 до 100000 включ.	50	20
цинк	от 5,0 до 500000 включ.	20	7

8 Форма представления результатов измерений

Результаты измерений содержания элементов в анализируемых пробах в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде:

$$y \pm \Delta, \text{ мг/кг},$$

где y - массовая доля элемента в пробе, мг/кг.

Δ - абсолютная погрешность определения массовой доли элемента в пробе, мг/кг, при доверительной вероятности P=0,95.

Значение Δ рассчитывается по формуле:

$$\Delta = (y * \delta) / 100$$

где δ - границы интервала, в котором относительная погрешность находится с вероятностью P= 0,95 (таблица 4).

9 Контроль качества результатов измерений

9.1 Контроль стабильности результатов измерений

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, раздел 6, используя методы контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности и контроля стабильности показателя правильности рутинного анализа. В качестве средств контроля используют стандартные образцы почвы. При построении контрольных карт для расчета пределов действия и предупреждения используют значения стандартного отклонения промежуточной прецизионности при различиях по факторам «время», «оператор», «оборудование», $\sigma_{I(T,O,E)}$, приведенные в таблице 4.

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

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

9.2 Оперативный контроль точности.

Образцами для контроля точности являются стандартные образцы состава почв, горных пород, донных отложений и т.д.

С каждой партией проб анализируют два - три стандартных образца. Образцы выбирают таким образом, чтобы по содержанию определяемых элементов они охватывали весь диапазон данной партии проб.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие

$$100 \cdot | y - \mu | / \mu \leq K$$

где y - результат измерения содержания элемента в стандартном образце, мг/кг;

μ - аттестованное значение содержания элемента в стандартном образце, мг/кг;

K – норматив оперативного контроля точности.

Значения нормативов оперативного контроля рассчитывают по следующей формуле

$$K = 0,84 \cdot \delta,$$

где δ - границы интервала, в котором относительная погрешность находится с вероятностью P = 0,95 (см. таблицу 4).

После внедрения МВИ в практику работы лаборатории при необходимости проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят межлабораторные сравнительные испытания с использованием данной методики для оценки стандартного отклонения воспроизводимости. В случае невозможности организации межлабораторных сравнительных испытаний допускается, согласно МИ 2336-2002, оценить значение стандартного отклонения воспроизводимости, σ_R, по формуле: $\sigma_R = 1{,}2 \cdot \sigma_{I(T,O,E)}$. Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, пункт 5.3.

Сопоставление альтернативных методов измерений проводят по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, раздел 8.

10 Требования безопасности

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

10.2 Электробезопасность при работе с электроустановками соблюдается по ГОСТ 12.1.019.

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

10.4 Исполнители должны быть проинструктированы: о мерах безопасности при работе со спектрометрами с высокочастотными генераторами в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам. Организация обучения работников безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004.

11 Требования к квалификации операторов

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

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

Проведение измерений должен выполнять инженер, прошедший соответствующий курс подготовки по работе со спектрометрами, освоивший данную методику и выполнивший контроль качества результатов измерений по разделу 9.

12 Условия измерений

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

12.2. Помещение, в котором производятся измерения, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией и силовым электропитанием напряжением от 187 до 242 В с частотой (50 ± 1) Гц.

12.3 Растворы готовят при температуре окружающей среды от 15 до 25 °С.

Приложение А

Таблица 1

Рекомендуемые массовые концентрации градуировочных многоэлементных растворов ионов элементов (серия «А»).

№ гра-дуи-ров. р-ра	Наименование (символ) элементов в приготавливаемых градуировочных многоэлементных растворах	Массовая концентрация элементов в ГСО или рабочем многоэлементном растворе, используемом в качестве исходного, мг/дм^3	Объём отбираемой аликвоты ГСО или рабочего многоэлементного раствора, см^3	Объём мерной колбы, используемой для приготовления градуировочных многоэлементных растворов, см^3	Массовая концентрация элементов в приготавливаемых градуировочных многоэлементных растворах, мг/дм^3
I	Cd, Be	0,1	0,1	100	0,0001
II	Cd, Be, Cr, Cu, Co, Pb, Ni, Mn, Mo, Ti, V	0,1	1,0	100	0,001
III	Be, Ti, Cd, Cr, Cu, Co, Pb, Ni, Mn, As, Sb, V, Zn, Mo, Se, Tl	0,1	5,0	100	0,005
IV	Fe, Ti, Cr, Cu, Co, Pb, Ni, Mn, As, Sb, V, Zn, Be, Mo, Se, Tl, Cd	10	0,5	100	0,05
V	Fe, Ti, Cr, Cu, Co, Pb, Ni, Mn, As, Sb, V, Zn, Be, Mo, Se, Tl, Cd	10	10	100	1,0
VI	Fe, Ti, Cr, Cu, Co, Pb, Ni, Mn, As, Sb, V, Zn, Be, Mo, Se, Tl, Cd	100***	10	100	10
VII	Fe, Ti, Cr, Cu, As, Sb, V, Zn	1000***	5,0	100	50000

***)Для приготовления раствора VI и VII в качестве исходного раствора используются соответствующие однокомпонентные и (или) многокомпонентные ГСО состава водных растворов ионов металлов с массовой концентрацией соответственно 0,1 г/дм^3 и 1,0 г/дм^3.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(продолжение)

Таблица 2

Рекомендуемые массовые концентрации многоэлементных градуировочных растворов ионов элементов (серия «В»).

№ градуиров. р-ра	Наименование (символ) элементов в приготавливаемых градуировочных многоэлементных растворах	Массовая концентрация элементов в ГСО или рабочем многоэлементном растворе, используемом в качестве исходного, мг/дм^3	Объём отбираемой аликвоты ГСО или рабочего многоэлементного раствора, см^3	Объём мерной колбы, используемой для приготовления градуировочных многоэлементных растворов, см^3	Массовая концентрация элементов в приготавливаемых градуировочных многоэлементных растворах, мг/дм^3
I	B, Ba, Sr	1,0	0,1	100	0,001
II	B, Ba, Sr	1,0	1,0	100	0,010
III	B, Ba, Sr	100**	5,0	100	0,50
IV	B, Ba, Sr	100**	1,0	100	1,0
V	B, Ba, Sr	100**	5,0	100	5,0
VI	B, Ba, Sr	1000**	1,5	100	15

**)Для приготовления растворов III, IV, V в качестве исходного раствора используются соответствующие однокомпонентные ГСО состава водных растворов ионов металлов с массовой концентрацией 0,1 г/дм3; для раствора VI - 1,0 г/дм^3.

Таблица 3

Рекомендуемые массовые концентрации многоэлементных градуировочных растворов ионов элементов (серия «С»).

№ градуиров. р-ра	Наименование (символ) элементов в приготавливаемых градуировочных многоэлементных растворах	Массовая концентрация элементов в ГСО или рабочем многоэлементном растворе, используемом в качестве исходного, мг/дм^3	Объём отбираемой аликвоты ГСО или рабочего многоэлементного раствора, см^3	Объём мерной колбы, используемой для приготовления градуировочных многоэлементных растворов, см^3	Массовая концентрация элементов в приготавливаемых градуировочных многоэлементных растворах, мг/дм^3
I	Al, Ca, Mg, K, Na	10	0,1	100	0,010
II	Al, Ca, Mg, K, Na	10	0,5	100	0,050
III	Al, Ca, Mg, K, Na	10	5,0	100	0,50
IV	Al, Ca, Mg, K, Na	1000**	1,0	100	10
V	Al, Ca, K, Mg, Na	1000**	5,0	100	50
VI	K, Na	1000**	50	100	500

**)Для приготовления растворов IV, V, VI в качестве исходного раствора используются соответствующие однокомпонентные и (или) многокомпонентные ГСО состава водных растворов ионов металлов с массовой концентрацией 1,0 г/дм^3.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(продолжение)

Таблица 4

Рекомендуемые массовые концентрации многоэлементных градуировочных растворов ионов элементов для метода ИСП-МС.
Объем всех приготавливаемых градуировочных растворов 100 $см^3$.

№ раствора	Наименование (символ) элементов в приготавливаемых градуировочных многоэлементных растворах	Массовая концентрация элементов в ГСО или рабочем многоэлементном растворе, используемом в качестве исходного, $мг/дм^3$	Объём отбираемой аликвоты ГСО или рабочего многоэлементного раствора, $см^3$	Массовая концентрация элементов в приготавливаемых градуировочных многоэлементных растворах, $мг/дм^3$
I	1. Ag, As, Be, Cd, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, Th, V, U 2. Sr 3. Fe	0,1 1,0 10	0.5	0,0005 0,005 0,05
II	1. Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se Sb, Th, V, Zn, U 2. Sr 3. Fe, Ca, K, Na, Mg	0,1 1,0 10	1,0	0,001 0,01 0,1
III	1. Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se Sb, Tl, Th, V, Zn, U 2. Sr 3. Fe, Ca, K, Na, Mg	0,1 1,0 10	5,0	0,005 0,05 0,5
IV	1. Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se Sb, Tl, Th, V, Zn, U 2. Sr 3. Fe, Ca, K, Na, Mg	10 100 1000	0,1	0,01 0,1 1,0
V	1. Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se Sb, Tl, Th, V, Zn, U 2. Sr 3. Fe, Ca, K, Na, Mg	10 100 1000	1,0	0,1 1,0 10
VI	1. Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se Sb, Tl, Th, V, Zn, U 2. Sr 3. Fe, Ca, K, Na, Mg	10 100 1000	10	1,0 10 100

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(продолжение)

Рекомендуемые массовые концентрации многоэлементных градуировочных растворов ионов элементов для метода ИСП-МС.
Объем всех приготавливаемых градуировочных растворов 100 $см^3$.

Таблица 5

№ раствора	Наименование (символ) элементов в приготавливаемых градуировочных многоэлементных растворах	Массовая концентрация элементов в ГСО или рабочем многоэлементном растворе, используемом в качестве исходного, $мг/дм^3$	Объём отбираемой аликвоты ГСО или рабочего многоэлементного раствора, $см^3$	Массовая концентрация элементов в приготавливаемых градуировочных многоэлементных растворах, $мг/дм^3$
I	Li, Rb, Cs	0,1	0,5	0,0005
II	Li, Rb, Cs	0,1	1,0	0,001
III	Li, Rb, Cs	10	0,5	0,05
IV	Li, Rb, Cs	10	1,0	0,1
V	Li, Rb, Cs	10	10	1,0

Таблица 6

№ раствора	Наименование (символ) элементов в приготавливаемых градуировочных многоэлементных растворах	Массовая концентрация элементов в ГСО или рабочем многоэлементном растворе, используемом в качестве исходного, $мг/дм^3$	Объём отбираемой аликвоты ГСО или рабочего многоэлементного раствора, $см^3$	Массовая концентрация элементов в приготавливаемых градуировочных многоэлементных растворах, $мг/дм^3$
I	B, S, P, W, Ti	0,1	1,0	0,001
II	B, S, P, W, Ti	10	0,5	0,05
III	B, S, P, W, Ti	10	5	0,5
IV	B, S, P, W, Ti	100	1,0	1,0
V	B, S, P, W, Ti	1000	5	50

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(продолжение)

Рекомендуемые массовые концентрации многоэлементных градуировочных растворов ионов элементов для метода ИСП-МС.

Объем всех приготавливаемых градуировочных растворов 100 $см^3$.

Таблица 7

№ раствора	Символы элементов в приготавливаемых градуировочных растворах	Массовая концентрация элементов в ГСО или рабочем многоэлементном растворе, используемом в качестве исходного, $мг/дм^3$	Объём отбираемой аликвоты ГСО или рабочего многоэлементного раствора, $см^3$	Массовая концентрация элементов в приготавливаемых градуировочных многоэлементных растворах, $мг/дм^3$
I	Y, La, Sc, Th, Ce	0,1	0,5	0,0005
II	Y, La, Sc, Th, Ce	0,1	1,0	0,001
III	Y, La, Sc, Th, Ce	0,1	5	0,05
IV	Y, La, Sc, Th, Ce	10	1,0	1,0

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Подготовка эмиссионного спектрометра к работе.

1. Включить систему охлаждения воды и вентиляцию.

2. Открыть вентиль подачи аргона.

3. Включить монитор, принтер и системный блок (компьютер).

4. Из открывшегося на экране монитора окна "Program Manager" загрузить рабочую программу "ThermoSPEC".

5. Задать в главном меню рабочей программы последовательно "Setup" и "Plasma Control Panel".

6. Заправить и прижать силиконовую трубку в перистальтическом насосе.

7. Включить плазму, задав в меню рабочей программы "Plasma Control Panel" последовательно "Start Up" и "Continue".

8.Закрыть окно "Plasma Control Panel" и выйти в главное меню рабочей программы "ThermoSPEC".

9. Последовательно задать "Operation", "Analysis", название программы, по которой будут выполняться измерения – "2000W10" и войти в эту программу.

При этом должны автоматически установиться следующие параметры работы прибора:

выходная мощность генератора - 950 Вт;
расход аргона в горелке -15 л/мин;
давление аргона в распылителе - 21 psi;
скорость вращения головки перистальтического насоса – 140 об/мин;
время интегрирования аналитического сигнала – 10 с;
число параллельных измерений аналитического сигнала пробы – 2.

10. Спектрометр выдерживают во включенном состоянии 20-30 мин с целью стабилизации режимов работы плазмы.

11. Производят процедуру автоматического профилирования полихроматора* "Interactive automatic profiling procedure" с использованием контрольного раствора ионов мышьяка со значением массовой концентрации 10 мг/дм^3. Для этого необходимо подать на вход прибора контрольный раствор ионов мышьяка, ввести "Profile", "Automatic"(F3) и "Run" (F5), после чего в автоматическом режиме будет произведена вышеупомянутая процедура.

Примечание: *- профилирование полихроматора должно производиться в начале работы и как минимум еще один раз в течение рабочего дня при помощи контрольного раствора ионов мышьяка с массовой концентрацией 10 мг/дм^3;

Приложение А

12. Градуировку спектрометра выполняют в режиме "Calibration" по Руководству по эксплуатации.

Контроль градуировки спектрометра выполняют ежедневно в режиме "Standardize" (Раздел 4.1.1 Руководства по эксплуатации). Для этого необходимо в главном меню войти в "Analysis", затем в "Standardize" и, задавая наименования градуировочных растворов из открывшегося списка, вводить в прибор поочередно азотную кислоту 0,3 моль/дм^3 (холостая проба) и градуировочные растворы по степени возрастания их концентрации. Сохранить полученную информацию нажатием на ключ "Done/Keep"(F9) и распечатать нажатием кнопки "Print"(F2). Сравнить тангенсы угла наклона концентрационной зависимости аналитического сигнала каждого из элементов с ранее полученными результатами. Если полученные значения тангенсов углов наклона каких-либо элементов отличаются от предыдущих (уменьшаются) более чем на 10 %, то тогда нужно выяснить причину этого уменьшения и принять меры для его устранения (промыть распылитель, заменить горелку).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(продолжение)

Выполнение измерений:

1. В главном меню войти в "Operation", Analysis", задать название программы, по которой будут выполняться измерения, например "2000W10", и войти в эту программу.

2. Нажать "Blank"(F4) и ввести в прибор раствор 0,3 моль/дм^3 азотной кислоты (холостая проба). Полученные значения аналитических сигналов для каждого элемента холостой пробы будут программно приняты в качестве фоновых значений и автоматически вычитаться изо всех последующих измерений.

3. Нажать "Analyze" и ввести в прибор поочередно анализируемые пробы по 5.1 настоящей МВИ.

4. Коррекцию фона при возникновении матричных эффектов и учет взаимного влияния измеряемых элементов за счет спектральных наложений (эффект интерференции) проводят при помощи программного обеспечения спектрометра в соответствии с Руководством по эксплуатации. Исследование эффекта интерференции и расчет необходимых поправок, учитывающих возможное влияние интерферирующих элементов, проводят на стандартных образцах водных растворов ионов элементов со значениями массовых концентраций элементов не менее 100 мг/дм^3. Выбор точек коррекции фона проводят на наиболее типичных анализируемых пробах путем измерения интенсивности фонового сигнала с одной или с двух сторон измеряемого спектрального пика элемента. Следует избегать выбора точек коррекции фона для определяемого элемента в области, в которой возможно появление спектральных линий интерферирующих элементов.

Обработка результатов измерений

Выйти из рабочей программы ThermoSPEC.

В окне Programm Menager загрузить программу Enex преобразования данных из формата Enable, в котором находятся файлы результатов измерений, в формат таблицы Exell.

Выбрать название файла с результатами выполненных измерений и нажать кнопку «ОК».

Полученную таблицу с данными в формате Exell сохранить в файле с новым именем.

Выключение эмиссионного спектрометра

После окончания измерений выйти в Analysis в меню Рабочей программы и выбрать Setup, затем Plasma Control Panel.

В открывшемся окне нажать Shutdown (F7), произойдет автоматическое выключение плазмы.

Отжать силиконовую трубку в перистальтическом насосе.

Выключить систему охлаждения воды и вентиляцию.

Закрыть вентиль подачи аргона.

Выключить системный блок, принтер, монитор.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Подготовка масс-спектрометра Agilent 7500c к работе.

1. Включить систему охлаждения воды и вентиляцию (В21).
2. Открыть вентиль подачи аргона.
3. Включить монитор, принтер и системный блок
4. Загрузить систему ChemStation, через иконку ICP-MS Top, расположенную на «Рабочем столе» монитора компьютера.
5. В окне ICP-MS Top выбрать Sequence , Edit Sample Log Table и заполнить таблицу, в которую вносят последовательность измерений с названиями и номерами пробирок, в которые будут залиты градуировочные растворы и анализируемые пробы. Сохранить таблицу в файле с новым именем.
6. Установить поворотный стол с пробами на ось автосамплера
7. В ICP-MS Top выбрать Instrument Control, убедиться, что прибор находится в режиме Standby.
8. Заправить и прижать силиконовые трубки в перистальтическом насосе, опустить зонд автосамплера в промывочный раствор азотной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/дм^3, трубку для подачи внутреннего стандарта в емкость, содержащую раствор индия с массовой концентрацией 0,5 мг/дм^3.
9. Включить плазму через Plasma On в окне Instrument Control. После включения плазмы обязательно убедиться в том, что жидкость из распылительной камеры отводится на слив.
10. После того, как прибор перейдет из режима Standby в Analysis, необходимо установить следующие параметры работы прибора:
   - выходная мощность генератора - 1500 Вт;
   - расход аргона Plasma Gas Flow - 15 л/мин;
   - давление в канале подачи аргона из системы – 700±20 кПа ;
   - давление аргона Carrier Gas Press – 450-600 кПа;
   - скорость вращения головки перистальтического насоса – 0.12 об/с;
   - степень разрежения в камере с устройствами разрежения - <530 Па;
   - степень разрежения в камере анализатора - $<2*10^{-3}$ Па.
11. Масс-спектрометр выдерживается во включенном состоянии 15-20 мин с целью стабилизации режимов работы плазмы.
12. В ICP-MS Top выбрать Tune, поместить зонд автосамплера в настроечный раствор, и в окне ICP-MS Tuning выбрать функцию Autotune (автоматическая настройка).

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

13. После выполнения автоматической настройки прибор готов к работе.

Выполнение измерений

Водные растворы анализируемых проб (по 5.1) заливают в пробирки автомата подачи проб и вводят в спектрометр:

1. В окне ICP-MS Top выбрать Sequence и загрузить через Load подготовленную ранее по 5 таблицу «Последовательность измерений».
2. В этом же окне инициировать начало измерений через Run и присвоить имя файлу, в котором будут храниться полученные результаты.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(продолжение)

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

4. Градуировка спектрометра

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

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят аналогично пункта 4.4.2.2.

5. При измерении таких элементов как железо, мышьяк, селен необходимо проводить коррекцию. Для этого используют режим «обеспечения реакций», прибор будет автоматически переходить от режима Standard к Reaction Mode.

6. Режим «обеспечения реакций» Reaction Mode с использованием октопольной ячейки (ORS) и газа - реактанта позволяет исключить влияние массы $Ar^{40}Cl^{35}$ при определении моно изотопа As^{75}, $Ar^{40}Ar^{38}$ - при определении изотопа Se^{78} и $Ar^{40}O^{16}$ – при определении изотопа Fe^{56}.

Обработка результатов измерений

1. На «Рабочем столе» программы нажать кнопку Start и через Programs войти в программу Fileview32.
2. Выбрать файл, в котором были записаны результаты выполненных измерений, и нажать кнопку Process.
3. В открывшемся окне нажать кнопку Quant Results, затем Import Data.

Компьютер автоматически преобразует полученные результаты в таблицу Excel.

Выключение прибора

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

Центр Исследования и Контроля Воды
аккредитован в Системе аккредитации аналитических лабораторий (центров)
Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии,
№ Госреестра РОСС RU.0001.515505
Метрологическая служба аккредитована на право аттестации методик выполнения измерений и проведения метрологической экспертизы документов, в том числе применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора, и зарегистрирована в Реестре аккредитованных метрологических служб юридических лиц под № 01.00031-2002

195009, Санкт-Петербург, ул. Комсомола, 9, литер К
Факс (812) 542-7238

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 07106

о метрологической аттестации
методики выполнения измерений содержания элементов в твердых объектах методами спектрометрии с индуктивно связанной плазмой
ЦВ 5.18,19.01-2005

Методика выполнения измерений содержания элементов в твердых объектах методами спектрометрии с индуктивно связанной плазмой,

разработанная Центром исследования и контроля воды,

регламентированная в документе: «Методика выполнения измерений содержания элементов в твердых объектах методами спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ЦВ 5.18,19.01-2005»

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

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

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

Наименование элемента	Диапазон измерений, мг/кг	Границы интервала, в котором относительная погрешность находится с вероятностью P= 0,95, ± δ, %
алюминий	от 5,0 до 500000 включ.	26
барий	от 5,0 до 100000 включ.	30
бериллий	от 0,05 до 100000 включ.	40
бор	от 1,0 до 100000 включ.	30
ванадий	от 0,1 до 100000 включ.	25
висмут	от 0,1 до 100000 включ.	50
вольфрам	от 0,1 до 100000 включ.	50
железо	от 5,0 до 500000 включ.	28
иттрий	от 0,1 до 100000 включ.	40
кадмий	от 0,05 до 100000 включ.	50
калий	от 5,0 до 500000 включ.	40
кальций	от 5,0 до 500000 включ.	30
кобальт	от 0,1 до 100000 включ.	40
лантан	от 0,05 до 100000 включ.	40

Наименование элемента

Наименование элемента	Диапазон измерений, мг/кг	Границы интервала, в котором относительная погрешность находится с вероятностью P= 0,95, ± δ, %
литий	от 0,1 до 100000 включ.	40
магний	от 5,0 до 500000 включ.	30
марганец	от 0,1 до 500000 включ.	30
молибден	от 0,1 до 100000 включ.	40
мышьяк	от 0,1 до 100000 включ.	50
натрий	от 5,0 до 500000 включ.	40
никель	от 0,1 до 100000 включ.	35
медь	от 0,1 до 100000 включ.	20
олово	от 0,1до 100000 включ.	40
рубидий	от 0,1до 100000 включ.	40
свинец	от 0,1до 100000 включ.	25
селен	от 0,1 до 100000 включ.	50
сера	от 50 до 500000 включ.	30
серебро	от 0,1 до 100000 включ.	40
скандий	от 0,1 до 100000 включ.	50
стронций	от 0,1 до 500000 включ.	30
сурьма	от 0,1 до 100000 включ.	50
таллий	от 0,1 до 100000 включ.	30
теллур	от 0,1 до 100000 включ.	50
титан	от 5,0 до 500000 включ.	32
торий	от 0,05 до 100000 включ.	50
уран	от 0,05 до 100000 включ.	50
фосфор	от 5,0 до 500000 включ.	30
хром	от 0,1 до 100000 включ.	20
церий	от 0,05 до 100000 включ.	40
цезий	от 0,1 до 100000 включ.	50
цинк	от 5,0 до 500000 включ.	20

Дата выдачи свидетельства 26 октября 2005 года

Генеральный директор Н.П. Ушаков

gost.e-ecolog.ru

195009, Санкт-Петербург, ул. Комсомола, 9, литер К
Телефон: (812) 703 00 68
Факс: (812) 542 72 38
E-mail: welcome@aqua-analyt.com.