ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
_____ А.А.Соловьянов

"25" декабря 1998 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОБАХ ПИТЬЕВОЙ, ПРИРОДНЫХ, СТОЧНЫХ ВОД И АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

ПНДФ 14.1:2:4.135-98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

Действует с изменениями № 1, 2

МОСКВА
1998 г.
(издание 2008 г.)

gost.e-ecolog.ru

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 .

1 Область применения и принцип метода

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

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

алюминий	от	0,010	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3
барий	от	0,0010	мг/дм^3	до	5,0	мг/дм^3
бериллий	от	0,00010	мг/дм^3	до	10	мг/дм^3
бор	от	0,010	мг/дм^3	до	15	мг/дм^3
ванадий	от	0,0010	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3
висмут	от	0,010	мг/дм^3	до	10	мг/дм^3
вольфрам	от	0,010	мг/дм^3	до	10	мг/дм^3
железо	от	0,050	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3
кадмий	от	0,00010	мг/дм^3	до	10	мг/дм^3
калий	от	0,050	мг/дм^3	до	500	мг/дм^3
кальций	от	0,010	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3
кобальт	от	0,0010	мг/дм^3	до	10	мг/дм^3
кремний	от	0,050	мг/дм^3	до	5,0	мг/дм^3
литий	от	0,010	мг/дм^3	до	10	мг/дм^3
магний	от	0,050	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3
марганец	от	0,0010	мг/дм^3	до	10	мг/дм^3
медь	от	0,0010	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3
молибден	от	0,0010	мг/дм^3	до	10	мг/дм^3
мышьяк	от	0,0050	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3
натрий	от	0,50	мг/дм^3	до	500	мг/дм^3
никель	от	0,0010	мг/дм^3	до	10	мг/дм^3
олово	от	0,0050	мг/дм^3	до	5,0	мг/дм^3
свинец	от	0,0010	мг/дм^3	до	10	мг/дм^3
селен	от	0,0050	мг/дм^3	до	10	мг/дм^3
серебро	от	0,0050	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3
сера	от	0,050	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3
стронций	от	0,0010	мг/дм^3	до	10	мг/дм^3
сурьма	от	0,0050	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3
таллий	от	0,0050	мг/дм^3	до	10	мг/дм^3
титан	от	0,0010	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3
фосфор	от	0,020	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3
хром	от	0,0010	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3
цинк	от	0,0050	мг/дм^3	до	50	мг/дм^3

Примечание – Методика позволяет определять только суммарную (общую) массовую концентрацию элемента вне зависимости от его состояния и валентности. (Измененная редакция. Изменение № 2)

При необходимости методика позволяет определять содержание оксидов элементов в пробах питьевой, природных и сточных вод расчетным методом.

Если определяемые массовые концентрации элементов выше указанных верхних границ диапазонов измерений, пробу следует разбавить бидистиллированной или деионизированной водой, но не более чем в 100 раз.

Метод ИСП-АЭ основан на измерении интенсивности излучения (эмиссии) возбужденных в аргоновой плазме атомов и ионов определяемого элемента. Интенсивность излучения зависит от значения массовой концентрации элемента в растворе анализируемой пробы.

В атомно-эмиссионный спектрометр при помощи перистальтического насоса и распылителя вводят раствор анализируемой пробы, который попадает в распылительную камеру в виде мельчайших капель аэрозоля и в потоке аргона через центральную трубку горелки инжектируется в аргоновую индуктивно связанную плазму (ИСП). За время нахождения в плазме (2-3 мс) проба проходит циклы испарения, атомизации, ионизации и возбуждения. Излученне, испускаемое возбужденными атомами и ионами, фокусируется оптической системой спектрометра на входной щели и далее разлагается по длинам волн диспергирующим элементом – дифракционной решеткой.

В случае использования спектрометра с полихроматором, позволяющим проводить одновременный многоэлементный анализ, монохроматическое излучение после дифракции на решетке попадает на свою выходную щель полихроматора. На выходе спектрометра с полихроматором установлено фиксированное количество фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), каждый из которых через свою выходную щель регистрирует излучение определенной длины волны.

В атомно-эмиссионных спектрометрах с оптической схемой Эшелле разложение излучения осуществляется двумя диспергирующими элементами – призмой и дифракционной Эшелле решеткой. При этом спектральное изображение на выходе получается двумерным, а в качестве регистратора излучения используется полупроводниковый матричный детектор (CID) с числом регистрирующих элементов-пикселей более 250000. Таким образом, за одно измерение выполняется многоэлементный анализ с возможностью одновременной регистрации наиболее чувствительных спектральных линий каждого определяемого элемента.

В Приложении А в таблице 1 приведен перечень элементов с рекомендуемыми наиболее важными аналитическими линиями определяемых элементов и указаны межэлементные влияния, возникающие при использовании данных линий.

2 Нормативные ссылки

В настоящем документе использованы ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб

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

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

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

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

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

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

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

ГОСТ 12.4.021-75 ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования

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

ГОСТ 177-88 Водорода перекись. Технические условия

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

ГОСТ 4461-77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

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

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

ГОСТ 20298-74 Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

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

ЦВ 5.18,19.01-2005 МВИ элементов в твердых объектах методами спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме

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

Спектрометр атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой с полихроматором, например, TRACE ICAP 61E и/или спектрометр с полупроводниковым матричным детектором, например, Iris Intrepid II Duo, фирмы Thermo Electron или любой другой аналогичный, обладающий техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных.

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

Многоэлементные стандартные водные растворы ионов серебра, алюминия, мышьяка, бора, бария, бериллия, висмута, кальция, кадмия, кобальта, хрома, меди, железа, калия, лития, магния, марганца, молибдена, натрия, никеля, фосфора, свинца, серы, сурьмы, селена, кремния, стронция, титана, таллия, ванадия, вольфрама, цинка, например, производства фирмы Agilent № 5183-4682, № 8500-6940, № 8500-6942, производства фирмы Inorganic Ventures QCS IV-28^{+} или любой другой аналогичный, с погрешностью аттестованного значения не более 2 % .

Примечание: при отсутствии в государственном реестре утвержденных типов необходимых ГСО или многоэлементных стандартных растворов ионов элементов импортного производ-

ства допускается использовать стандартные образцы предприятия (СОП) и аттестованные смеси водных растворов ионов элементов.

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770, 2 класса точности.

Колбы мерные по ГОСТ 1770, 2 класса точности.

Пипетки градуированные по ГОСТ 29227, 2-го класса точности или дозаторы переменного объема с погрешностью не более 1,5 %.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 210 г по ГОСТ 24104, с погрешностью не более 0,75 мг.

Устройство для микроволнового разложения исследуемых проб с максимальной выходной мощностью излучения 1200 Вт и фиксированной частотой излучения 2450 МГц. Например, «MARS-5» с сосудами для микроволнового разложения типа HP-500 Plus при необходимости микроволнового разложения проб.

Колбы или стаканы термостойкие по ГОСТ 25336.

Шкаф сушильный лабораторный.

Фильтры бумажные обеззоленные, «синяя лента», например, по ТУ 6-09-1678-86 или мембранные с диаметром пор 0.45 мкм.

Электроплита с закрытой спиралью для нагревания проб по ГОСТ 14919.

Кислота азотная по ГОСТ 11125 особой чистоты или по ГОСТ 4461, очищенная методом суббойлинговой перегонки.

Перекись водорода, например, по ГОСТ 177.

Вода бидистиллированная или деионизированная (дистиллированная вода по ГОСТ 6709, перегнанная повторно или пропущенная через колонку с ионообменной смолой по ГОСТ 20298). Допускается использовать специализированную установку для получения деионизированной воды.

Аргон газообразный высокой чистоты по ГОСТ 10157.

Холодильник бытовой.

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

4 Отбор и хранение проб

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

Пробы воды отбирают в емкости из полимерного материала, объем пробы должен быть не менее 0,1 дм^3. (Измененная редакция. Изменение №1)

Если пробы не законсервированы при отборе и измерение проводят более чем через 24 ч после отбора, пробы консервируют, добавляя на 0,1 дм^3 воды 2 см^3 концентрированной азотной кислоты.

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

Транспортирование и хранение проб снега и льда осуществляют при минусовой температуре, исключающей таяние проб. Пробы должны быть упакованы в специальные контейнеры или

полиэтиленовые мешки и доставлены в лабораторию для проведения анализа в оптимально короткие сроки.

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

5 Подготовка к выполнению измерений

5.1 Подготовка посуды

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

5.2 Приготовление вспомогательных растворов

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

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

5.2.1 Приготовление раствора разбавленной 1:1 азотной кислоты

Для приготовления 1000 $см^3$ раствора в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ наливают 100 - 200 $см^3$ деионизированной воды, приливают 500 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. После охлаждения раствора до комнатной температуры раствор в колбе доводят до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

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

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

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

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

5.2.4 Приготовление раствора ионов мышьяка с массовой концентрацией 10 мг/$дм^3$ для настройки аналитических линий спектрометра типа TRACE ICAP 61E

Раствор готовят из соответствующего стандартного образца (СО) водного раствора ионов мышьяка. Процедура приготовления раствора в соответствии с инструкцией по применению стандартного образца.

5.2.5 Приготовление смесей определяемых элементов с массовой концентрацией 10 и 20 мг/$дм^3$ для настройки спектрометра типа Iris Intrepid II Duo

Настроечные растворы смеси элементов готовят из соответствующих однокомпонентных ГСО состава водных растворов ионов элементов. Первый настроечный раствор состава - Al, As, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Zn - с номинальной массовой концентрацией ионов элементов в растворе 20 мг/$дм^3$, и второй настроечный раствор элементов - Ag, Be - с номинальной массовой концентрацией ионов элементов в растворе 10 мг/$дм^3$.

Например, из каждого стандартного образца состава водного раствора иона элемента с номинальной массовой концентрацией 1,0 г/$дм^3$ отбирают 2 $см^3$, помещают в мерную колбу вмести-

мостью 100 $см^3$ и доводят до метки раствором азотной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/$дм^3$. Тщательно перемешивают.

5.3 Контроль чистоты реактивов

При приготовлении растворов необходимо контролировать чистоту используемых бидистиллированной или деионизированной воды, азотной кислоты и перекиси водорода в концентрациях, применяемых по 6.1 или 6.2. Измеренное в них по 6.3 содержание определяемых элементов не должно быть более значения нижней границы установленного диапазона измерений. В противном случае заменяют используемые реактивы.

5.4 Приготовление градуировочных растворов

Серии градуировочных многоэлементных растворов могут быть приготовлены из однокомпонентных СО, многокомпонентных СО или многоэлементных стандартных растворов и аттестованных многоэлементных смесей.

Градуировочные растворы каждого определяемого элемента должны охватывать весь рабочий диапазон измерений его массовой концентрации в пробах.

5.4.1 Приготовление рабочих многоэлементных растворов.

Рабочие многоэлементные растворы готовят из многоэлементных стандартных водных растворов (далее основной раствор).

Пример приготовления рабочего многоэлементного раствора из основного 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 производства фирмы Agilent.

Массовая концентрация элементов в основном растворе:

кальций, железо, калий, магний, натрий – по 1000 мг/$дм^3$;
стронций – 100 мг/$дм^3$;
алюминий, мышьяк, барий, бериллий, кадмий, кобальт, хром, медь, марганец, молибден, никель, свинец, серебро, сурьма, селен, таллий, ванадий, цинк– по 10 мг/$дм^3$.

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

5.4.2 Приготовление градуировочных многоэлементных растворов

Для приготовления градуировочных многоэлементных растворов ионов серебра, алюминия, мышьяка, бора, бария, бериллия, висмута, кальция, кадмия, кобальта, хрома, меди, железа, калия, лития, магния, марганца, молибдена, натрия, никеля, фосфора, свинца, серы, сурьмы, селена, кремния, стронция, титана, таллия, ванадия, вольфрама, цинка, например, используют рабочие многоэлементные и основные растворы производства фирмы Agilent № 5183-4682, № 8500-6940, № 8500-6942, QCS IV-28^+ производства фирмы Inorganic Ventures или любой другой аналогичный многоэлементный аттестованный раствор.

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 В (таблицы 1, 2, 3), доводят до метки азотной кислотой молярной концентрации 0,3 моль/$дм^3$ и тщательно перемешивают.

Примеры рекомендуемых многоэлементных градуировочных растворов и их массовые концентрации приведены в таблицах приложения В.

5.4.3 Приготовление однокомпонентных градуировочных растворов ионов висмута, лития, олова и кремния

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

5.4.4 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.

5.4.5 Холостой раствор для градуировки

В качестве холостого раствора применяют раствор азотной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/ дм^3 по 5.2.3.

5.4.6 Срок хранения рабочих и градуировочных растворов

Срок хранения приготовленных растворов элементов с массовой концентрацией от 100 до 10 мг/дм^3 в плотно закрытой посуде из полимерных материалов (кроме раствора серебра, приготовленного из ГСО отечественного производства) не более 2 мес; раствора серебра в посуде из темного стекла не более 14 сут; растворов элементов с массовой концентрацией от 10 до 1,0 мг/дм^3 в пластиковой посуде (кроме раствора серебра, приготовленного из ГСО отечественного производства) не более 1 мес; раствора серебра в посуде из темного стекла не более 7 сут; растворов элементов с массовой концентрацией от 1,0 до 0,1 мг/дм^3 в плотно закрытой пластиковой посуде не более 7 сут. Растворы элементов с массовой концентрацией менее 0,1 мг/дм^3 готовят непосредственно перед началом измерений и используют не позднее 8 ч с момента их приготовления.

5.5 Подготовка и градуировка спектрометра

5.5.1 Подготовка спектрометра

Спектрометры подготавливают к работе в соответствии с Руководством по эксплуатации используемых приборов.

Примечание: спектрометр Trace ICAP 61E подготавливают к работе в соответствии с краткой инструкцией, приведенной в Приложении Г.

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

5.5.2 Градуировка спектрометра

Градуировку спектрометра проводят в соответствии с Руководством по эксплуатации прибора (раздел 5.3 Trace ICAP 61E и/или глав 9 и 13 «Стандартизация метода и анализ образцов» Iris Intrepid II Duo).

Для определения градуировочных характеристик по всем определяемым элементам, измеряют не менее двух раз аналитический сигнал холостого раствора по 5.4.5 и не менее двух градуи-

ровочных растворов элементов из каждой серии, приготовленных по 5.4.2 и 5.4.3 в порядке возрастания массовых концентраций определяемых элементов (таблицы 1, 2, 3 Приложения В).

Определение градуировочных характеристик, обработка и хранение результатов градуировки проводится с использованием стандартного программного обеспечения, входящего в комплект прибора. В соответствии с Руководством по эксплуатации прибора можно работать как по постоянным градуировочным графикам, так и строить их ежедневно.

Проверку градуировочных характеристик, хранящихся в памяти прибора, проводят ежедневно перед началом измерений серии подготовленных проб. Растворы для проверки градуировки готовят по 5.4.5, 5.4.2, 5.4.3 или 5.4.4 (см. таблицы 1, 2, 3 Приложения В).

Контроль стабильности градуировочной характеристики

Образцами для контроля стабильности градуировочной характеристики являются контрольные растворы по 5.4.4. В качестве контрольного раствора рекомендуется раствор с массовой концентрацией элементов в диапазоне от 0,01 до 1,0 мг/дм^3, а для кальция, магния, калия, натрия - 10 мг/дм^3.

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

$$100 \cdot |y_x - y| / y \le G,$$

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

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

G - норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, $G = 0{,}5 \cdot \left[\frac{U(y)}{y}\right]$,

где $\frac{U(y)}{y}$ - значение расширенной неопределенности, % (см. таблицу 1).

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

5.6 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 спектрометра в соответствии с Руководством по эксплуатации спектрометра.

Спектральных наложений избегают выбором альтернативной длины волны излучения определяемого элемента (Приложение А).

Исследование эффекта интерференции и расчет необходимых поправок, учитывающих возможное влияние интерферирующих элементов, проводят на стандартных образцах состава водных однокомпонентных растворов с номинальным значением массовых концентраций элементов не менее 100 мг/дм^3.

Выбор точек коррекции фона проводят на наиболее типичных рабочих пробах воды и (или) градуировочных растворах смеси элементов 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 других интерферирующих элементов.

6 Выполнение измерений

6.1 Минерализация проб питьевой, природной воды и атмосферных осадков

6.1.1 Минерализация проб питьевой и природной воды

Если пробы не были законсервированы по разделу 4, то к пробе анализируемой воды, не содержащей заметных глазом взвешенных частиц, добавляют концентрированную азотную кислоту из расчета 2,0 $см^3$ азотной кислоты на 100 $см^3$ воды, раствор тщательно перемешивают и выдерживают не менее 2 ч.

К 100 $см^3$ законсервированной пробы, не содержащей заметных глазом взвешенных частиц, добавляют еще 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, раствор тщательно перемешивают и выдерживают не менее 2 ч.

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

6.1.2 Минерализация проб атмосферных осадков (льда и/или снега)

Пробы льда и снега количественно переносят в 5-8 литровые пластиковые емкости, и оставляют при комнатной температуре не менее, чем на 12 часов до полного оттаивания проб.

После таяния измеряют общий объем пробы и pH, выбирают крупные травинки и листья, затем фильтруют через мембранный фильтр и/или обеззоленный фильтр «синяя лента», первые порции фильтрата отбрасывают, а затем собирают фильтрат в пластиковую емкость. По окончании фильтрования отбирают 200 $см^3$ фильтрата в пластиковую емкость объемом 250 $см^3$ и добавляют концентрированную азотную кислоту из расчета 2,0 $см^3$ азотной кислоты на 100 $см^3$ пробы, раствор тщательно перемешивают и выдерживают не менее 2 ч. Фильтр с осадком твердой фазы снега сохраняют.

6.2 Минерализация проб сточных вод

Минерализация проб сточных вод и природных вод, содержащих, видимые глазом, взвешенные частицы или осадок, проводится двумя способами.

6.2.1 Минерализация проб в открытых сосудах

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

6.2.2 Микроволновое разложение проб

Пробы сточных или природных вод, содержащие взвешенные частицы или осадок, тщательно перемешивают. Отбирают мерным цилиндром 50 $см^3$ анализируемой пробы, помещают во фторопластовый цилиндр автоклава микроволновой печи. Затем к пробе добавляют 2 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и выдерживают в вытяжном шкафу 15-30 мин.

Далее вставляют фторопластовый цилиндр 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 приведенную в Руководстве по эксплуатации (рекомендуемые параметры для разложения в микроволновой печи приведены в Приложении Б).

Охлажденный автоклав осторожно встряхивают для перемешивания содержимого и приоткрывают крышку для уравновешивания давления. Качественно разложенная проба после удаления окислов азота должна представлять собой бесцветный или желтоватый прозрачный раствор, без не растворившихся частиц на стенках фторопластового вкладыша. Затем охлажденный до комнатной температуры раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, обмывают стенки вкладыша небольшими порциями бидистиллированной или деионизированной воды, доводят до метки и тщательно перемешивают.

Холостую пробу готовят параллельно с партией анализируемых проб, используя для этого бидистиллированную или деионизированную воду, выполняя все указанные выше операции, и она содержит те же реактивы и в тех же количествах, что и анализируемые пробы.

6.3 Минерализация осадков природных, сточных вод и твердой фазы снега и льда

При необходимости анализ фильтров с осадком твердой фазы снега и/или льда, природных и сточных вод проводят по МВИ ЦВ 5.18,19.01.

6.4 Измерения на спектрометре

Пробы по 6.1 или 6.2, при помощи перистальтического насоса, подают в распылительную камеру 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 спектрометров. В том числе, производится коррекция фона (при возникновении матричных эффектов) и учет взаимного влияния измеряемых элементов по 5.6.

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

7 Вычисление результатов измерений

Расчет массовой концентрации определяемых элементов проводят при помощи программного обеспечения прибора на основании градуировочной характеристики, установленной по 5.5.2.

Для расчета содержания оксидов элементов в пробе необходимо полученную массовую концентрацию элемента умножить на коэффициент пересчета:

$$K = \frac{Молекулярная\ масса\ оксида\ элемента}{Атомная\ масса\ элемента}, \qquad (1)$$

Например, для оксида кремния К = 2,14.

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

8 Неопределенность результатов измерений

Настоящая методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов измерений с неопределенностью, значения которой приведены в таблице 1.

Таблица 1

Наименование элемента	Диапазон измерений массовой концентрации элементов, y, мг/дм^3	Стандартное отклонение промежуточной прецизионности, $\sigma_{(т,о,в)}$, %	Расширенная неопределенность, вычисленная с применением коэффициента охвата k = 2, $\pm\frac{U(y)}{y}$,%
1	2	3	4
алюминий	от 0,01 до 0,05 включ.	15	32
	св. 0,05 до 0,5 включ.	10	24
	св. 0,5 до 5000 включ.	6	16
барий	от 0,001 до 0,05 включ.	12	26
	св.0,05 до 0,5 включ.	8	20
	св. 0,5 до 500 включ.	5	15
бериллий	от 0,0001 до 0,001 включ.	17	36
	св. 0,001 до 0,05 включ.	15	32
	св. 0,05 до 0,5 включ.	10	24
	св.0,5 до 1000 включ.	5	15
бор	от 0,01 до 0,05 включ.	16	34
	св. 0,05 до 0,5 включ.	10	24
	св. 0,5 до 1500 включ.	5	15
ванадий	от 0,001 до 0,05 включ.	10	24
	св. 0,05 до 0,5 включ.	8	20
	св. 0,5 до 5000 включ.	5	15
висмут	от 0,01 до 0,05 включ	15	32
	св. 0,05 до 0,5 включ.	10	24
	св.0,5 до 1000 включ.	6	16
вольфрам	от 0,01 до 0,1 включ	14	30
	св. 0,1 до 1,0 включ.	10	24
	св.1,0 до 1000 включ.	7	18
железо	от 0,05 до 0,5 включ.	10	24
	св. 0,5 до 5000 включ.	5	15
кадмий	от 0,0001 до 0,001 включ.	17	36
	св. 0,001 до 0,05 включ.	15	32
	св. 0,05 до 0,5 включ.	10	24
	св.0,5 до 1000 включ.	5	15
калий	от 0,05 до 1,0 включ.	10	24
	св. 1,0 до 50000 включ.	6	16
кальций	от 0,01 до 1,0 включ.	10	24
	св. 1,0 до 5000 включ.	6	16
кобальт	от 0,001 до 0,05 включ.	12	26
	св.0,05 до 0,5 включ.	8	20
	св. 0,5 до 1000 включ.	5	15

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
кремний	от 0,05 до 1,0 включ.	10	24
	св. 1,0 до 500 включ.	5	15
литий	от 0,01 до 0,1 включ.	14	30
	св. 0,1 до 1000 включ.	7	18
магний	от 0,05 до 0,5 включ.	10	24
	св. 0,5 до 5000 включ.	5	15
марганец	от 0,001 до 0,05 включ.	15	32
	св. 0,05 до 0,5 включ.	10	24
	св. 0,5 до 1000 включ.	7	18
медь	от 0,001 до 0,05 включ.	20	42
	св. 0,05 до 0,5 включ.	12	26
	св. 0,5 до 5000 включ.	6	16
молибден	от 0,001 до 0,05 включ.	12	26
	св. 0,05 до 0,5 включ.	8	20
	св. 0,5 до 1000 включ.	5	15
мышьяк	от 0,005 до 0,05 включ.	20	42
	св. 0,05 до 0,5 включ.	15	32
	св. 0,5 до 5000 включ.	8	20
натрий	от 0,5 до 1,0 включ.	10	24
	св. 1,0 до 50000 включ.	5	15
никель	от 0,001 до 0,05 включ.	20	42
	св. 0,05 до 0,5 включ.	12	26
	св. 0,5 до 1000 включ.	6	16
олово	от 0,005 до 0,05 включ.	16	34
	св. 0,05 до 0,5 включ.	10	24
	св. 0,5 до 500 включ.	5	15
свинец	от 0,001 до 0,05 включ.	20	42
	св. 0,05 до 0,5 включ.	15	32
	св. 0,5 до 1000 включ.	8	20
селен	от 0,005 до 0,05 включ.	12	26
	св. 0,05 до 0,5 включ.	8	20
	св. 0,5 до 1000 включ.	5	15
серебро	от 0,005 до 0,05 включ.	12	26
	св. 0,05 до 0,5 включ.	8	20
	св. 0,5 до 5000 включ.	5	15
сера	от 0,05 до 0,5 включ.	15	32
	св. 0,5 до 5,0 включ.	10	24
	св. 5,0 до 5000 включ.	7	18
стронций	от 0,001 до 0,05 включ.	12	26
	св. 0,05 до 0,5 включ.	8	20
	св. 0,5 до 1000 включ.	5	15

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
сурьма	от 0,005 до 0,05 включ.	12	26
	св. 0,05 до 0,5 включ.	8	20
	св. 0,5 до 5000 включ.	5	15
таллий	от 0,005 до 0,05 включ.	12	26
	св. 0,05 до 0,5 включ.	8	20
	св. 0,5 до 1000 включ.	5	15
титан	от 0,001 до 0,05 включ.	20	42
	св. 0,05 до 0,5 включ.	12	26
	св. 0,5 до 5000 включ.	6	16
фосфор	от 0,02 до 0,05 включ.	20	42
	св. 0,05 до 0,5 включ.	15	32
	св. 0,5 до 5,0 включ.	10	24
	св. 5,0 до 5000 включ.	8	20
хром	от 0,001 до 0,05 включ.	12	26
	св. 0,05 до 0,5 включ.	8	20
	св. 0,5 до 5000 включ.	5	15
цинк	от 0,005 до 0,05 включ.	16	34
	св. 0,05 до 0,5 включ.	10	24
	св. 0,5 до 25 включ.	8	20
	св. 25 до 5000 включ.	5	15

9 Оформление и представление результатов измерений

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

$$y \pm U, \text{ мг/дм}^3, \quad (2)$$

где U – расширенная неопределенность, вычисленная с применением коэффициента охвата, $k = 2$.

Значение U рассчитывается по формуле:

$$U = \left[\frac{U(y)}{y}\right] \cdot 0{,}01 \cdot y, \quad (3)$$

где $\frac{U(y)}{y}$ - значение расширенной неопределенности при $k = 2$, % (см. таблицу 1)

10 Контроль качества результатов измерений

10.1 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 правильности рутинного анализа. Средство контроля готовят из стандартных образцов состава водных растворов ионов элементов аналогично пунктам 5.4.2, 5.4.3, 5.4.6 и анализируют согласно разделу 6.

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 1.

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.

10.2 Оперативный контроль точности результатов измерений

При внедрении методики в практику работы лаборатории проводят контроль точности результатов измерений массовой концентрации элементов, используя метод добавок в пробы анализируемых вод. Приготовление добавок производится из стандартных образцов состава водных растворов ионов элементов в соответствии с инструкцией по применению и (или) по 5.4 методики.

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

$$y_к = (1{,}5 \div 2)\, y, \tag{4}$$

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

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

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$\left| y_к - y - \mu \right| \le 0{,}84 \times \sqrt{(U_1^2 + U_2^2)} \tag{5}$$

где μ - действительное значение массовой концентрации элемента в добавке, мг/дм^3;

U_1 и U_2 – значения расширенной неопределенности измерений массовой концентрации элемента в пробе с добавкой и в пробе без добавки, мг/дм^3.

Значения U_1 и U_2 рассчитываются по формулам:

$$U_1 = \left[\frac{U(y)}{y}\right] \cdot 0{,}01 \cdot y_к, \tag{6}$$

$$U_2 = \left[\frac{U(y)}{y}\right] \cdot 0{,}01 \cdot y, \tag{7}$$

где $\frac{U(y)}{y}$ - значения расширенной неопределенности при $k = 2$, % (см. таблицу 1)

При превышении норматива оперативного контроля точности эксперимент повторяют. В случае повторного превышения норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и принимают меры для их устранения.

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 стандартно-

го отклонения воспроизводимости. Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, пункт 5.3.

11 Требования безопасности

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

11.2. Электробезопасность при работе с электроустановками соблюдается по ГОСТ 12.1.019.

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

11.4. Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности при работе со спектрометрами с индуктивно связанной плазмой в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам.

11.5 Организация обучения сотрудников безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004.

12 Требования к квалификации операторов

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

Минерализацию 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 подтвердивший контроль качества результатов измерений по разделу 10.

13 Условия измерений

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

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

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

Приложение А (рекомендуемое)

Перечень рекомендуемых длин волн определяемых элементов.

Символ элемента	Длина волны излучения, нм	Предел обнаружения, мкг/дм^3	Мешающие влияния элементов	Символ элемента	Длина волны излучения, нм	Предел обнаружения, мкг/дм^3	Мешающие влияния элементов
Ag	328,068	0,30		**Fe**	259,940	1,7	
	338,289	0,90	Cr		271,441	30	Co
					238,200	0,4	Co
Al	167,081	0,4	Fe	**K**	766,49	20	Ar
	396,153	1,1	Mo		769,90	200	
	308,215	11	V				
				Li	460,286		Fe
As	189,042	3,9	Cr		670,784	0,3	
	193,759	4,9	Fe				
	197,262	11	Pb	**Mg**	279,079	30	
					279,553	0,5	
B	208,959	2,1	Mo		285,213	1,0	Fe
	249,678	3,1	Fe		383,826	10	
	249,773	1,6	Fe				
				Mn	257,61	0,4	Fe
Ba	233,527	0,19			293,306	1,1	Cr
	455,403	0,03	Fe				
	493,409	0,09		**Mo**	202,03	0,6	Al, Fe
					204,598	3,0	
Be	234,861	0,4	Ti, Fe				
	313,042	0,06	V	**Na**	589,592	10	Ar
					818,3	200	
Bi	223,061	5,0			330,2	200	
	306,772	8,0	Fe	**Ni**	218,461	7,8	
					221,647	0,2	Si
Ca	317,933	5,0	Fe		231,604	0,7	Co, Tl
	315,887	2,4	Co				
	393,366	0,07		**P**	178,287	5,0	I
					185,943	8,0	
Cd	214,438	0,1	Fe	**P**	213,618	9,0	Cu, Mo
	226,502	0,07	Fe		214,914	7,2	Cu
	228,802	0,09	As, Co				
				Pb	216,999	26	
Co	228,616	0,07	Ti		220,353	0,9	Al, Co
	230,786	0,2	Ni		283,306	35	Fe
	237,862	5,0	Al, Fe				
				S	180,731	5	Cu
Cr	205,552	0,7	Mo		182,034	9,0	
	267,716	0,8	V		180,669	5,0	Ca
	284,325	2,8	Fe				
	283,563	10	Fe	**Sb**	206,833	1,4	Mo
					217,581	5,5	

Приложение А (продолжение)

Продолжение таблицы

Символ элемента	Длина волны излучения, нм	Предел обнаружения, мкг/дм^3	Мешающие влияния элементов	Символ элемента	Длина волны излучения, нм	Предел обнаружения, мкг/дм^3	Мешающие влияния элементов
Cu	324,754	0,7	Fe, Mo	**Se**	196,090	2,2	Fe
	327,396	0,5			203,985	15	Cr
Si	212,412	5,7	V	**Tl**	190,864	1,6	Mn, V, Ti
	250,690	16	Co		276,787	35	Fe
	251,612	3,1	Fe				
	288,1	10		**V**	292,402	0,9	Fe, Mo
Sn	189,989	2,8			309,311	0,44	
	224,605	50			310,230	1,0	Ni
	235,484	100	Fe				
				W	207,911	5,3	Zn
Sr	407,771	0,1			209,860	60	
	421,552	10			239,709	40	Co
	460,733	100					
				Zn	202,548	0,3	Mg
Ti	323,657	2,0			206,200	0,2	Cr
	334,941	0,3	Ca, Cr		213,856	0,06	Cu, Fe, Ni
	336,121	2,7					
	337,280	1,0					

Приложение Б (рекомендуемое)

Параметры метода для минерализации проб природных и сточных вод в микроволновой печи MARS в автоклавах HP-500.

Стадия минерализации	Мощность, Вт		Время достижения установленной температуры, мин	Давление, psi	Температура, °С	Время удержания установленной температуры, мин
	Max	%				
1	600*	100	30	70	160	10

Тип автоклава – HP-500

Контроль за процессом разложения – по температуре

* Мощность нагрева зависит от количества установленных автоклавов:

1-2 автоклава – 300 Вт; 3-5 автоклавов – 600 Вт; >6 автоклавов – 1200 Вт.

Приложение В (рекомендуемое)

Рекомендуемые массовые концентрации многоэлементных градуировочных растворов ионов элементов (Agilent № 5183-4682).
Объем всех приготавливаемых градуировочных растворов 100 $см^3$.

Таблица 1

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

Приложение В (продолжение)

Рекомендуемые массовые концентрации многоэлементных градуировочных растворов ионов элементов (Agilent № 8500-6942).
Объем всех приготавливаемых градуировочных растворов 100 см^3.

Таблица 2

№ раствора	Наименование (символ) элементов в приготавливаемых градуировочных многоэлементных растворах	Массовая концентрация элементов в СО или рабочем многоэлементном растворе, используемом в качестве исходного, мг/дм^3	Объём отбираемой аликвоты СО или рабочего многоэлементного раствора, см^3	Массовая концентрация элементов в приготавливаемых градуировочных многоэлементных растворах, мг/дм^3
I	B, S, P, W, Si, Ti	10	0.1	0,01
II	B, S, P, W, Si, Ti	10	0.25	0.025
III	B, S, P, W, Si, Ti	10	0,5	0,05
IV	B, S, P, W, Si, Ti	10	10	1,0
V	B, S, P, W, Si, Ti	10		10
VI	S, P, Si	1000**)	5.0	50

Рекомендуемые массовые концентрации многоэлементных градуировочных растворов ионов элементов (ГСОРМ - 30).

Таблица 3

№ 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	10.0
V	Al, Ca, K, Mg, Na	1000**	5.0	100	50.0
VI	K, Na	1000**	50.0	100	500

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

Приложение Г (обязательное)

Подготовка эмиссионного спектрометра Trace ICAP 61E к работе.

1. Включить систему охлаждения воды и вентиляцию.

2. Открыть вентиль подачи аргона. Давление в центральной аргоновой магистрали должно быть в диапазоне от 4.0 кг/см^2 до 7.5 кг/см^2 (Измененная редакция. Изменение № 1)

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 необходимого формата, по которому будут выполняться измерения – например, "2006W10" и войти в эту программу.

При этом должны автоматически установиться следующие параметры работы прибора:

выходная мощность генератора - 950 Вт;

расход аргона в горелке -1,5 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).

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 6.1, 6.2 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.

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 № 01.00031-2006

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 07122

о метрологической аттестации
методики выполнения измерений массовой концентрации элементов
в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков
методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой
ЦВ 3.19.08-2008

Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой,

разработанная Центром исследования и контроля воды,

регламентированная в документе: «Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ЦВ 3.19.08-2008»

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 массовой концентрации элементов, у, мг/дм^3	Расширенная неопределенность, вычисленная с применением коэффициента охвата $k = 2$, $\pm\frac{U(y)}{y}$, %
1	2	3
алюминий	от 0,01 до 0,05 включ. св. 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 5000 включ.	32 24 16
барий	от 0,001 до 0,05 включ. св.0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 500 включ.	26 20 15
бериллий	от 0,0001 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,05 включ. св. 0,05 до 0,5 включ. св.0,5 до 1000 включ.	36 32 24 15
бор	от 0,01 до 0,05 включ. св. 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 1500 включ.	34 24 15

195009, Санкт-Петербург, ул. Комсомола, 9, литер К
Телефон: (812) 703 00 68
Факс: (812) 542 72 38
gost.e-ecolog.ru
gost.e-ecolog.ru

1	2	3
ванадий	от 0,001 до 0,05 включ.	24
	св. 0,05 до 0,5 включ.	20
	св. 0,5 до 5000 включ.	15
висмут	от 0,01 до 0,05 включ	32
	св. 0,05 до 0,5 включ.	24
	св.0,5 до 1000 включ.	16
вольфрам	от 0,01 до 0,1 включ	30
	св. 0,1 до 1,0 включ.	24
	св.1,0 до 1000 включ.	18
железо	от 0,05 до 0,5 включ.	24
	св. 0,5 до 5000 включ.	15
кадмий	от 0,0001 до 0,001 включ.	36
	св. 0,001 до 0,05 включ.	32
	св. 0,05 до 0,5 включ.	24
	св.0,5 до 1000 включ.	15
калий	от 0,05 до 1,0 включ.	24
	св. 1,0 до 50000 включ.	16
кальций	от 0,01 до 1,0 включ.	24
	св. 1,0 до 5000 включ.	16
кобальт	от 0,001 до 0,05 включ.	26
	св.0,05 до 0,5 включ.	20
	св. 0,5 до 1000 включ.	15
кремний	от 0,05 до 1,0 включ.	24
	св. 1,0 до 500 включ.	15
литий	от 0,01 до 0,1 включ.	30
	св. 0,1 до 1000 включ.	18
магний	от 0,05 до 0,5 включ.	24
	св. 0,5 до 5000 включ.	15
марганец	от 0,001 до 0,05 включ.	32
	св. 0,05 до 0,5 включ.	24
	св. 0,5 до 1000 включ.	18
медь	от 0,001 до 0,05 включ.	42
	св. 0,05 до 0,5 включ.	26
	св. 0,5 до 5000 включ.	16
молибден	от 0,001 до 0,05 включ.	26
	св. 0,05 до 0,5 включ.	20
	св. 0,5 до 1000 включ.	15
мышьяк	от 0,005 до 0,05 включ.	42
	св. 0,05 до 0,5 включ.	32
	св. 0,5 до 5000 включ.	20
натрий	от 0,5 до 1,0 включ.	24
	св. 1,0 до 50000 включ.	15
никель	от 0,001 до 0,05 включ.	42
	св. 0,05 до 0,5 включ.	26
	св. 0,5 до 1000 включ.	16

1	2	3
олово	от 0,005 до 0,05 включ. св. 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 500 включ.	34 24 15
свинец	от 0,001 до 0,05 включ. св. 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 1000 включ.	42 32 20
селен	от 0,005 до 0,05 включ. св. 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 1000 включ.	26 20 15
серебро	от 0,005 до 0,05 включ. св. 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 5000 включ.	26 20 15
сера	от 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 5,0 включ. св. 5,0 до 5000 включ.	32 24 18
стронций	от 0,001 до 0,05 включ. св. 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 1000 включ.	26 20 15
сурьма	от 0,005 до 0,05 включ. св. 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 5000 включ.	26 20 15
таллий	от 0,005 до 0,05 включ. св. 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 1000 включ.	26 20 15
титан	от 0,001 до 0,05 включ. св. 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 5000 включ.	42 26 16
фосфор	от 0,02 до 0,05 включ. св. 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 5,0 включ. св. 5,0 до 5000 включ.	42 32 24 20
хром	от 0,001 до 0,05 включ. св. 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 5000 включ.	26 20 15
цинк	от 0,005 до 0,05 включ. св. 0,05 до 0,5 включ. св. 0,5 до 25 включ. св. 25 до 5000 включ.	34 24 20 15

Дата выдачи свидетельства 18 сентября 2008 года

Генеральный директор Г.Ф. Глущенкова

gost.e-ecolog.ru