ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФБУ «Федеральный
центр анализа и оценки техногенного
воздействия»
А.Б. Сучков
2013 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ БЕРИЛЛИЯ, ВАНАДИЯ, ВИСМУТА, КАДМИЯ, КОБАЛЬТА, МЕДИ, МОЛИБДЕНА, МЫШЬЯКА, НИКЕЛЯ, ОЛОВА, СВИНЦА, СЕЛЕНА, СЕРЕБРА, СУРЬМЫ И ХРОМА В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ

ПНД Ф 14.1:2:4.140-98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1998 г.
(Издание 2013 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики действует до выхода нового издания.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО»  А.Б. Сучков

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру: ФР.1.31.2013.16663

Разработчик:

Аналитический центр ЗАО «РОСА»
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7. стр. 35
Телефон: (495) 502-44-22
Телефон /факс: (495) 439 52 13
Электронный адрес: gost.e-ecolog.ru
Адрес сайта: gost.e-ecolog.ru

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику количественного химического анализа различных типов вод с целью измерения массовой концентрации бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы и хрома методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией. Методика распространяется на следующие объекты анализа: воды питьевые, в том числе расфасованные в емкости; воды природные пресные, в том числе поверхностных и подземных источников водоснабжения; воды сточные производственные, хозяйственно-бытовые, ливневые и очищенные. Методика может быть использована для анализа талых, технических вод и проб снежного покрова. Диапазоны измерений массовых концентраций определяемых элементов (металлов) представлены в таблице 1.

В зависимости от поставленной задачи проводят определение массовых концентраций металлов как в виде их общего содержания, так и в виде кислото-экстрагируемых, взвешенных или растворенных форм.

Блок-схема проведения анализа при определении общего содержания металлов приведена в приложении 1.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измеряемых концентраций

Элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3		Диапазон концентраций, требующий концентрирования, мг/дм^3	Диапазон концентраций, требующий разбавления*, мг/дм^3
	питьевая и природная	сточная		
Бериллий	0,00002 - 0,001	0,0002 - 0,01	0,00002 - 0,0002	0,004 - 0,01
Ванадий	0,0005 - 0,5	0,005 - 10	0,0005 - 0,005	0,1 - 10
Висмут	0,0005 - 0,1	0,005 - 0,2	0,0005 - 0,005	0,1 - 0,2
Кадмий	0,00001 - 0,1	0,0001 - 10	0,00001 - 0,0001	0,005 - 10
Кобальт	0,0002 - 0,5	0,002 - 5	0,0002 - 0,002	0,04 - 5
Медь	0,0001 - 0,5	0,001 - 100	0,0001 - 0,001	0,04 - 100
Молибден	0,0001 - 0,5	0,001 - 5	0,0001 - 0,001	0,04 - 5
Мышьяк	0,0005 - 0,3	0,005 - 5	0,0005 - 0,005	0,1 - 5
Никель	0,0002 - 0,5	0,002 - 25	0,0002 - 0,002	0,04 - 25
Олово	0,0005 - 0,01	0,005 - 4	0,0005 - 0,005	0,1 - 4
Свинец	0,0002 - 0,1	0,002 - 15	0,0002 - 0,002	0,1 - 15
Селен	0,0002 - 0,1	0,002 – 0,1	0,0002 - 0,002	0,04 – 0,1
Серебро	0,00005 - 0,01	0,0005 - 0,25	0,00005 - 0,0005	0,02 - 0,25
Сурьма	0,0005 - 0,02	0,005 - 0,25	0,0005 - 0,005	0,1 - 0,25
Хром	0,0002 - 0,03	0,002 - 100	0,0002 - 0,002	0,04 - 100

*При соответствующем дальнейшем разбавлении возможен анализ проб с более высокими содержаниями металлов.

Продолжительность одного элементоопределения, включая время, необходимое для приготовления градуировочных растворов, прогрева ламп и по-

строения калибровочного графика – 40 минут. Продолжительность одного элементоопределения в серии из 10 проб – (12–15) минут (без учета продолжительности пробоподготовки). Пробоподготовка в зависимости от определяемых форм металлов и анализируемой воды занимает от 30 минут до 5 часов.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

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

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

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 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

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

ГОСТ 11088-75 Реактивы. Магний нитрат 6-водный. Технические условия.

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

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

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

ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешностей измерений показателей состава и свойств.

ГОСТ 28311-89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний.

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

ГОСТ 31291-2005 Палладий аффинированный. Технические условия.

ГОСТ Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

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

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

ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб.

ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия.

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

Примечание – Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 2. Приписанные погрешности измерений не превышают нормы погрешностей, установленные ГОСТ 27384.

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (стандартное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), ± δ, %
Бериллий			
от 0,00002 до 0,0001 вкл.	20	28	60
св. 0,0001 до 0,0005 вкл.	16	23	50
св. 0,0005 до 0,001 вкл.	13	18	40
св. 0,001 до 0,01 вкл.	10	14	30
Ванадий			
от 0,0005 до 0,001 вкл.	23	32	70
св. 0,001 до 0,005 вкл.	20	28	60
св. 0,005 до 0,01 вкл.	15	21	45
св. 0,01 до 0,5 вкл	10	14	30
св. 0,5 до 10,0 вкл.	5	7	15
Висмут			
от 0,0005 до 0,001 вкл.	23	32	70
св. 0,001 до 0,005 вкл.	20	28	60
св. 0,005 до 0,01 вкл.	15	21	45
св. 0,01 до 0,05 вкл.	12	17	36
св. 0,05 до 0,20 вкл.	10	14	30
Кадмий			
от 0,00001 до 0,00005 вкл.	20	28	60
св. 0,00005 до 0,0001 вкл.	15	21	45
св. 0,0001 до 0,0005 вкл.	12	17	36
св. 0,0005 до 0,005 вкл.	10	14	30
св. 0,005 до 0,01 вкл.	6	9	20
св. 0,01 до 1 вкл.	5	7	15
св. 1 до 10 вкл.	3	5	10

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (стандартное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), ± δ, %
Кобальт			
от 0,0002 до 0,002 вкл.	16	23	50
св. 0,002 до 0,005 вкл.	13	18	40
св. 0,005 до 0,05 вкл.	9	12	25
св. 0,05 до 1,0 вкл.	5	7	15
св. 1 до 5 вкл.	3	5	10
Медь			
от 0,0001 до 0,0005 вкл.	20	28	60
св. 0,0005 до 0,001 вкл.	16	23	50
св. 0,001 до 0,01 вкл.	13	18	40
св. 0,01 до 1,0 вкл.	9	12	25
св. 1 до 100 вкл.	3	5	10
Молибден			
от 0,0001 до 0,01 вкл.	16	23	50
св. 0,01 до 1,0 вкл.	9	12	25
св. 1 до 5 вкл.	5	7	15
Мышьяк			
от 0,0005 до 0,0025 вкл.	20	28	60
св. 0,0025 до 0,0050 вкл.	15	21	45
св. 0,005 до 0,025 вкл.	12	16	35
св. 0,025 до 0,050 вкл.	9	12	25
св. 0,05 до 0,3 вкл.	5	7	15
св. 0,3 до 5 вкл.	3	5	10
Никель			
от 0,0002 до 0,0005 вкл.	16	23	50
св. 0,0005 до 0,010 вкл.	12	16	35
св. 0,01 до 0,05 вкл.	10	14	30
св. 0,05 до 0,5 вкл.	6	9	20
св. 0,5 до 25 вкл	3	5	10
Олово			
от 0,0005 до 0,005 вкл.	16	23	50
св. 0,005 до 0,01 вкл.	13	18	40
св. 0,01 до 4,0 вкл.	6	9	20
Свинец			
от 0,0002 до 0,0005 вкл.	20	28	60
св. 0,0005 до 0,003 вкл.	15	21	45
св. 0,003 до 0,01 вкл.	12	16	35
св. 0,01 до 0,1 вкл.	9	12	25
св. 0,1 до 15 вкл.	5	7	15
Селен			
от 0,0002 до 0,0005 вкл.	20	28	60
св. 0,0005 до 0,001 вкл.	16	23	50
св. 0,001 до 0,005 вкл.	10	14	30
св. 0,005 до 0,05 вкл.	9	12	25
св. 0,05 до 0,1 вкл.	6	9	18

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (стандартное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), ± δ, %
Серебро			
от 0,00005 до 0,0005 вкл.	16	23	50
св. 0,0005 до 0,01 вкл.	12	16	35
св. 0,01 до 0,25 вкл.	6	9	20
Сурьма			
от 0,0005 до 0,005 вкл.	15	21	45
св. 0,005 до 0,02 вкл.	12	16	35
св. 0,02 до 0,25 вкл.	9	12	25
Хром			
от 0,0002 до 0,005 вкл.	15	21	45
св. 0,005 до 0,01 вкл.	12	16	35
св. 0,01 до 0,1 вкл.	9	12	25
св. 0,1 до 1 вкл.	5	7	15
св. 1 до 100 вкл.	3	5	10
Примечание – Показатель точности измерений соответствует расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2			

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на измерении резонансного поглощения света свободными атомами определяемого элемента при прохождении света через атомный пар исследуемого образца, образующийся в графитовом атомизаторе, с последующим определением массовых концентраций элементов по установленным градуировочным характеристикам.

Метод избирателен, если атомно-абсорбционный спектрометр снабжен устройством для коррекции неселективного поглощения.

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

5.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, лабораторная посуда

5.1.1 Баня песчаная, или баня водяная, или плитка электрическая с регулятором температуры по ГОСТ 14919, или микроволновая печь с закрытыми стаканами, например, Mars 5 (CEM).

5.1.2 Весы лабораторные аналитические по ГОСТ Р 53228 специального или высокого класса точности.

5.1.3 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

5.1.4 Государственные стандартные образцы (далее – ГСО) состава водных растворов бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы, хрома с относитель-

ной погрешностью аттестованных значений массовых концентраций не более 1% при доверительной вероятности P=0,95.

5.1.5 Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или воды для лабораторного анализа 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501.

5.1.6 Дозаторы медицинские лабораторные одноканальные с фиксированным или варьируемым объёмом дозирования по ГОСТ 28311.

5.1.7 Емкости полиэтиленовые или стеклянные для хранения проб вместимостью 500 $см^3$.

5.1.8 Колбы мерные вместимостью 10; 25; 50; 100; 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

5.1.9 Лампы с полым катодом или безэлектродные разрядные лампы на определяемый элемент.

5.1.10 Пипетки мерные вместимостью 1; 2; 5; 10 $см^3$ по ГОСТ 29227, 2 класс точности.

5.1.11 Спектрометр атомно-абсорбционный с электро-термическим атомизатором, снабженный Зеемановским или дейтериевым корректором фона, например, Solaar MQZ (фирма Thermo Electron), Aanalyst 600 или PinAAcle 900Z (фирма Perkin Elmer), или аналогичный.

5.1.12 Стаканы химические термостойкие стеклянные вместимостью 50; 100; 250 $см^3$ по ГОСТ 25336.

5.1.13 Стаканчик для взвешивания (бюкс) по ГОСТ 25336.

5.1.14 Цилиндры мерные наливные вместимостью 25; 50; 100 $см^3$ по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

5.1.15 Флаконы пластиковые вместимостью (30–100) $см^3$ для хранения градуировочных растворов.

5.1.16 Холодильник бытовой любой модели, обеспечивающий хранение проб и растворов реактивов при температуре (2 – 10) °С.

Допускается использование средств измерения, вспомогательного оборудования, лабораторной посуды с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками.

5.2 Реактивы и материалы

5.2.1 Аргон газообразный, высокой чистоты, по ГОСТ 10157.

5.2.2 Бумага индикаторная универсальная, позволяющая измерять значение pH в диапазоне от 1 до 12 ед. pH с шагом 1 ед. pH, например, по ТУ 2642-008-11764404 или по ТУ 6-09-1181.

5.2.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты), (далее – вода дистиллированная).

5.2.4 Водорода пероксид, H_2O_2, 37%, мед., по ГОСТ 177.

5.2.5 Кислота азотная, ос.ч., по ГОСТ 11125.

5.2.6 Магний азотнокислый, 6-водный, $Mg(NO_3)_2*6H_2O$, ч.д.а., по ГОСТ 11088, или раствор нитрата магния с массовой долей металла 1% (раствор модификатора матрицы), например, производства фирмы Perkin Elmer.

5.2.7 Палладий металлический, порошок, (Pd) 99,95% чистоты по ГОСТ 31291 или раствор нитрата палладия в 15% азотной кислоте с массовой концентрацией металла 10 г/дм^3 (раствор модификатора матрицы), например, производства фирмы Perkin Elmer.

5.2.8 Фильтрующие насадки на шприц с размером пор 0,45 мкм, 5 мкм, например, фирмы Millipore (США) или фирмы Владипор (РФ).

5.2.9 Фильтры обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678.

Допускается использование реактивов более высокой квалификации, а также материалов с аналогичными или лучшими характеристиками.

6 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

6.2 При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019.

6.3 Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

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

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие высшее образование химического профиля, владеющие методом атомно-абсорбционного анализа, знающие принцип действия, конструкцию и правила эксплуатации данного оборудования.

К выполнению работ по пробоподготовке допускаются лица, имеющие среднее специальное или высшее образование химического профиля, обученные методике подготовки проб.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	от 20 °С до 28 °С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С
напряжение в сети	(220 ± 22) В.

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

9.1 Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592 и ГОСТ Р 51593. Пробы снега в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 переводят в талую воду при температуре окружающей среды.

9.2 Пробы отбирают в полиэтиленовые или стеклянные емкости. Требуемый объем пробы питьевой и природной воды не менее 0,5 дм^3, сточной воды – 100 см^3.

9.3 При определении общего содержания металлов нефильтрованные пробы воды подкисляют концентрированной азотной кислотой до значения pH≤2 ед. pH (обычно 2 – 3 см^3 кислоты на 1 дм^3 пробы).

9.4 При определении растворенных металлов пробы воды фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм или бумажный фильтр "белая лента" и подкисляют азотной кислотой до значения pH≤2 ед. pH.

9.5 Срок хранения законсервированных проб при определении висмута, мышьяка, олова, селена, серебра и сурьмы – до 10 дней, при определении остальных металлов – до 1 месяца в условиях окружающей среды.

9.6 Срок хранения проб без консервации – до 2 суток при температуре (2 – 10) °С.

9.7 При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа, наименование определяемых показателей;
- место, дата, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Подготовка аппаратуры

Подготовку спектрометра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Условия определения, рекомендуемые для графитовых кювет поперечного нагрева с встроенной платформой Львова на примере спектрометра Aanalyst 600 и графитовых кювет продольного нагрева без платформы на примере спектрометра Solaar MQZ приведены в приложениях 2 и 3. Температурно-временной режим корректируется для каждого прибора индивидуально. Указанные модели спектрометров снабжены автосамплерами.

В зависимости от типа используемых графитовых кювет, от степени износа атомизатора и контактных цилиндров, возможно изменение параметров температурного режима спектрометра: температуры сушки, времени сушки, температуры озоления, температуры атомизации, температуры отжига и количества модификатора матрицы.

10.2 Приготовление растворов

10.2.1 Приготовление раствора азотной кислоты объемной доли 5%

В мерной колбе вместимостью 1 дм^3 приблизительно к 500 см^3 дистиллированной воды добавляют 50 см^3 концентрированной азотной кислоты, осторожно перемешивают и доводят объём до метки дистиллированной водой. Срок хранения полученного раствора – 3 месяца при температуре окружающей среды.

10.2.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят как для каждого элемента по отдельности, так и для смеси элементов.

10.2.2.1 Приготовление исходного градуировочного раствора элемента с массовой концентрацией 100 мг/дм^3

Вскрывают ампулу стандартного образца (ГСО) массовой концентрации 1 мг/см^3. 5 см^3 стандартного образца с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят объём до метки 5% раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный исходный градуировочный раствор содержит 100 мг/дм^3 металла. Срок хранения раствора в плотно закрытой посуде из стекла или полимерных материалов (кроме растворов олова и серебра) – не более 2 месяцев при температуре (2 – 10) °С; растворов олова и серебра – не более 14 суток при температуре (2 – 10) °С.

10.2.2.2 Приготовление промежуточного градуировочного раствора элемента с массовой концентрацией 10 мг/дм^3

2,5 см^3 исходного градуировочного раствора с массовой концентрацией 100 мг/дм^3 с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3, доводят объём раствора до метки 5% раствором азотной кислоты и перемешивают. Массовая концентрация металла в полученном градуировочном растворе составляет 10 мг/дм^3. Срок хранения раствора в плотно закрытой посуде из стекла или полимерных материалов (кроме растворов олова и серебра) – не более 1 месяца при температуре (2 – 10) °С; растворов олова и серебра – не более 14 суток при температуре (2 – 10) °С.

10.2.2.3 Приготовление промежуточного градуировочного раствора элемента с массовой концентрацией 1 мг/дм^3

2,5 см^3 промежуточного градуировочного раствора с массовой концентрацией 10 мг/дм^3 с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3, доводят объём раствора до метки 5% раствором азотной кислоты и перемешивают. Массовая концентрация металла в полученном градуировочном растворе составляет 1 мг/дм^3. Срок хранения раствора в плотно закрытой посуде из стекла или полимерных материалов (кроме растворов олова и серебра) – не более 1 месяца при температуре (2 – 10) °С; растворов олова и серебра не более – 10 суток при температуре (2 – 10) °С.

10.2.2.4 Приготовление рабочего градуировочного раствора элемента с массовой концентрацией 0,1 мг/дм^3 (раствор А)

10 см^3 промежуточного градуировочного раствора с массовой концентрацией 1 мг/дм^3 с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объём раствора до метки 5% раствором азотной кислоты и перемешивают. Массовая концентрация металла в полученном рабочем градуировочном растворе А – 0,1 мг/дм^3. Срок хранения раствора в плотно закрытой посуде из стекла или полимерных материалов (кроме растворов олова и серебра) – не более 14 суток при температуре (2 – 10) °С; растворов олова и серебра – не более 7 суток при температуре (2 – 10) °С.

10.2.2.5 Приготовление рабочего градуировочного раствора элемента с массовой концентрацией 0,040 мг/дм^3 (раствор Б)

4 см^3 промежуточного градуировочного раствора с массовой концентрацией 1 мг/дм^3 с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объём раствора до метки 5% раствором азотной кислоты и перемешивают. Массовая концентрация металла в полученном рабочем градуировочном растворе Б – 0,040 мг/дм^3. Срок хранения раствора в плотно закрытой посуде из стекла или полимерных материалов (кроме растворов олова и серебра) не более 10 суток при температуре (2 – 10) °С. Растворы олова и серебра используют в день приготовления.

10.2.2.6 Приготовление рабочего градуировочного раствора элемента с массовой концентрацией 0,010 мг/дм^3 (раствор В)

1,0 см^3 промежуточного градуировочного раствора с массовой концентрацией 1 мг/дм^3 с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объём раствора до метки 5% раствором азотной кислоты и перемешивают. Массовая концентрация металла в полученном рабочем градуировочном растворе В – 0,01 мг/дм^3. Срок хранения раствора в плотно закрытой посуде из стекла или полимерных материалов (кроме растворов олова и серебра) не более 10 суток при температуре (2 – 10) °С. Растворы олова и серебра используют в день приготовления.

10.2.2.7 Приготовление шкалы градуировочных растворов элементов.

Шкалу градуировочных растворов определяемого элемента готовят из рабочих градуировочных растворов в соответствии с таблицами 3, 4, 5 в мерных колбах вместимостью 10 см^3 или с помощью программируемого автосамплера. Допускается использовать градуировочные растворы с другими массовыми концентрациями элементов.

Градуировочные растворы элементов с массовой концентрацией меньше 0,01 мг/дм^3 используют в день приготовления.

Для разбавления растворов используют 5% раствор азотной кислоты.

Примечание – Допускается при использовании автосамплера готовить меньшие объемы промежуточных и рабочих градуировочных растворов.

Таблица 3 – Приготовление градуировочных растворов (в мерных колбах вместимостью 10 см^3)

Элемент	Объем рабочего градуировочного раствора А (0,1 мг/дм^3), см^3				
	Массовая концентрация элемента, мг/дм^3				
Ванадий, висмут, мышьяк, олово, свинец, сурьма	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
	0,005	0,010	0,025	0,050	0,100

Таблица 4 – Приготовление градуировочных растворов (в мерных колбах вместимостью 10 см^3)

Элемент	Объем рабочего градуировочного раствора Б (0,040 мг/дм^3), см^3				
	Массовая концентрация элемента, мг/дм^3				
Медь, молибден, хром, никель, кобальт, селен	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
	0,002	0,004	0,010	0,020	0,040
Серебро	0,5	1,0	2,5	4,0	5,0
	0,002	0,004	0,010	0,016	0,020

Таблица 4 – Приготовление градуировочных растворов (в мерных колбах вместимостью 10 см^3)

Элемент	Объем рабочего градуировочного раствора В (0,010 мг/дм^3), см^3				
	Массовая концентрация элемента, мг/дм^3				
Бериллий	0,2	0,4	1,0	2,0	4,0
	0,0002	0,0004	0,0010	0,0020	0,0040
Кадмий	0,5	1,0	2,0	4,0	5,0
	0,0005	0,0010	0,0020	0,0040	0,0050

10.2.3 Приготовление растворов модификаторов матрицы

10.2.3.1 Приготовление растворов палладия (модификатора матрицы)

(1,0 ± 0,1) г металлического палладия помещают в термостойкий химический стакан вместимостью 50 см^3, добавляют 5 см^3 концентрированной азотной кислоты и нагревают на песчаной бане, или электроплитке с закрытой спиралью до полного растворения палладия. По охлаждении раствор фильтруют через фильтр "белая лента" в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения полученного исходного раствора палладия массовой концентрации 10 г/дм^3 при температуре (2 – 10) °С не ограничен. Рабочий раствор палладиевого модификатора массовой концентрации 1 г/дм^3 готовят, разбавляя в 10 раз исходный

раствор палладия 5% раствором азотной кислоты. Срок хранения полученного раствора палладия – не более 6 месяцев при температуре (2 – 10) °С.

Примечание – Допускается в качестве исходного раствора для приготовления модификатора матрицы использовать раствор нитрата палладия с массовой концентрацией 10 г/дм^3, например, производства фирмы Perkin Elmer.

10.2.3.2 Приготовление растворов нитрата магния (модификатора матрицы)

(5,2 ± 0,1) г соли $Mg(NO_3)_2*6H_2O$ растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды. Раствор содержит 30 мг/см^3 $Mg(NO_3)_2$. Для приготовления рабочего раствора модификатора 5 см^3 полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят объём раствора до метки 5% раствором азотной кислоты и тщательно перемешивают. Рабочий раствор модификатора содержит 3 мг/см^3 $Mg(NO_3)_2$. Срок хранения раствора – не более 6 месяцев при температуре (2 – 10) °С.

Примечание – Допускается готовить рабочий раствор модификатора матрицы из раствора нитрата магния с массовой долей 1%, например, производства фирмы Perkin Elmer. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 15 см^3 нитрата магния и доводят до метки 5% раствором азотной кислоты.

10.3 Установление градуировочной характеристики

10.3.1 Измеряют абсорбцию градуировочных растворов в порядке возрастания массовой концентрации определяемого элемента. В качестве раствора сравнения (Blank) используют 5% раствор азотной кислоты.

10.3.2 Если методикой предусмотрено использование модификатора матрицы, то требуемый объем раствора модификатора вносят в графитовый атомизатор вместе с аликвотой каждого градуировочного раствора и раствора сравнения (Blank).

10.3.3 Градуировочную характеристику, выражающую зависимость показаний прибора от массовой концентрации определяемого элемента (мг/дм^3), устанавливают по среднеарифметическим результатам двух измерений для каждой точки за вычетом среднеарифметического двух измерений раствора сравнения (Blank).

10.3.4 Градуировочную характеристику устанавливают не менее, чем по пяти точкам.

10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по одному градуировочному раствору перед выполнением анализа серии проб и повторяют контроль через каждые десять-пятнадцать проб. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если отклонение полученного значения массовой концентрации определяемых элементов от заданного значения в градуировочном растворе не превышает допустимое значение (норматив контроля), которое устанавливают в лаборатории при внедрении методики. Значе-

ние норматива контроля стабильности градуировочной характеристики не должно превышать 20 % во всем диапазоне концентраций для каждого определяемого элемента.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное измерение для этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, её устанавливают заново.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Подготовка аппаратуры

Подготовку атомно-абсорбционного спектрометра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации (10.1).

11.2 Подготовка пробы к выполнению измерений.

11.2.1 Природные и питьевые воды

При определении растворенных форм металлов (элементов) пробу воды сразу после отбора фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Фильтрат подкисляют концентрированной азотной кислотой до значения pH≤2 ед. pH. Далее проводят пробоподготовку так же, как при определении общего содержания металлов.

При определении общего содержания металлов (элементов) к 250 $см^3$ законсервированной пробы анализируемой воды добавляют 2,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и медленно упаривают в широком открытом стакане на электроплитке с закрытой спиралью, песчаной или водяной бане до объема 10-15 $см^3$, не допуская закипания и разбрызгивания пробы. Затем пробу охлаждают, при необходимости фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм или фильтр "белая лента" и переносят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$. Стенки стакана ополаскивают дистиллированной водой и смывные воды также переносят в ту же колбу. Объём раствора в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой.

Если концентрирования не требуется, то к 50 $см^3$ законсервированной пробы добавляют 2 $см^3$ концентрированной азотной кислоты (или 2,5 $см^3$, если проба не была предварительно законсервирована), нагревают на электроплитке с закрытой спиралью или песчаной бане, не допуская кипения пробы, в течение 10 – 15 минут, охлаждают и при необходимости фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. В полученном растворе определяют содержание металлов (элементов).

11.2.2 Сточные воды

При определении растворенных форм металлов (элементов) пробу воды сразу после отбора фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Фильтрат подкисляют азотной кислотой до значения pH≤2 ед. pH и в полученном растворе определяют содержание металлов.

При определении взвешенных (суспендированных) форм металлов (элементов) хорошо перемешанную пробу воды определенного объема (в зависимости от содержания взвешенных веществ объем составляет от 50 до 500 $см^3$) фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм. Осадок с фильтром подвергают кислотному озолению концентрированной азотной кислотой при нагревании на электроплитке с закрытой спиралью или в микроволновой печи. Полученный раствор фильтруют, количественно переносят в мерную колбу, доводят объем до метки дистиллированной водой, и определяют содержание элементов. Массовую концентрацию взвешенных (суспендированных) форм элементов рассчитывают с учетом объема взятой для анализа исходной анализируемой пробы воды.

При определении кислотоэкстрагируемых форм металлов (элементов) хорошо перемешанную пробу воды подкисляют азотной кислотой до значения pH≤2 ед. pH, нагревают на песчаной или водяной бане или электроплитке, охлаждают, фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм. Объем полученного раствора доводят до первоначального объема пробы воды и в полученном растворе определяют содержание металлов.

При определении общего содержания металлов (элементов) нефильтрованную хорошо перемешанную пробу воды подвергают кислотному озолению на электроплитке, водяной или песчаной бане, или в микроволновой печи. При использовании электроплитки, песчаной или водяной бани к 50 $см^3$ анализируемой воды добавляют 2,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и упаривают до влажных солей. Если проба содержит значительное количество органических веществ, в процессе нагрева добавляют (1–3) $см^3$ перекиси водорода до получения прозрачного раствора. Затем приливают (20–30) $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают и раствор фильтруют через бумажный фильтр "белая лента". Стенки стакана ополаскивают дистиллированной водой и отфильтрованные смывные воды присоединяют к фильтрату. Объем полученного раствора доводят до первоначального объема пробы дистиллированной водой и в полученном растворе определяют содержание металлов.

Примечание – При анализе сточных вод предпочтительно проводить минерализацию в микроволновой печи в закрытых стаканах.

Минерализацию проб в микроволновой печи проводят по предварительно подобранному режиму индивидуально для каждого типа МВП. К 50 $см^3$ тщательно гомогенизированной законсервированной пробы сточной воды в стакане, предназначенном для микроволновой печи, приливают 2 $см^3$ концен-

трированной азотной кислоты, выдерживают 15–30 мин. Затем подготовленные стаканы помещают в турель микроволновой печи и проводят разложение.

По окончании разложения пробы охлаждают приблизительно до температуры окружающей среды в закрытых стаканах для микроволновой печи, затем открывают стаканы и при необходимости их содержимое фильтруют через мембранный фильтр 5 мкм, или через бумажный фильтр "белая лента".

11.3 Выполнение измерений

Пробы анализируют на атомно-абсорбционном спектрометре в условиях, указанных в 10.1.

Подготовленные одним из вышеперечисленных способов пробы вносят в графитовый атомизатор с помощью автосамплера или вручную с помощью дозатора. Требуемое количество модификатора матрицы (если требуется по методике) вносят в графитовый атомизатор вместе с аликвотой пробы.

Проводят озоление-атомизацию пробы по определенному температурному режиму. Для каждой пробы фиксируют среднеарифметический результат по двум параллельным сожжениям за вычетом среднеарифметического результата измерения «холостой» пробы. «Холостой» пробой является дистиллированная вода, пропущенная через все стадии пробоподготовки, соответственно анализируемым пробам (11.2).

Если измеренная величина выходит за пределы градуировочного графика, то пробы разбавляют.

11.4 Контроль чистоты реактивов и материалов

Предварительно каждую новую партию азотной кислоты и новую партию фильтров проверяют путем анализа «холостой» пробы. «Холостой» пробой является дистиллированная вода, пропущенная через весь ход анализа (11.2). Определяемые элементы не должны присутствовать в «холостой» пробе на уровне минимально определяемых массовых концентраций.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

При обработке результатов измерений содержания металлов в анализируемой воде следует учитывать разбавление или концентрирование пробы.

Содержание металла в пробе рассчитывают по формуле

$$X = \frac{A \cdot V_к}{V_{пр}},$$

где:

A – содержание металла в анализируемой пробе воды, найденное по градуировочному графику, мг/дм^3;

$V_к$ – объем колбы, в которой проводили разбавление или объем проб после концентрирования, см^3;

$V_{пр}$ – аликвота пробы анализируемой воды, см^3.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты количественного анализа в протоколах анализов представляют в виде:

$$X_i \pm \Delta_i \text{ , мг/дм}^3 \text{ , } P = 0{,}95,$$

Δ_i – погрешность результата измерения, которую рассчитывают по формуле

$$\Delta_i = 0{,}01 \cdot \delta_i \cdot X_i,$$

где δ_i – значение показателя точности (таблица 2).

14 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1 При получении двух результатов измерений (X_1, X_2) в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют проверку приемлемости результатов в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \le r$$

Значения пределов повторяемости (r) приведены в таблице 6.

14.2 При получении результатов измерений в двух лабораториях ($X_{лаб1}$, $X_{лаб2}$) проводят проверку приемлемости результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_{лаб1} - X_{лаб2}|}{X_{лаб1} + X_{лаб2}} \le R$$

Значения пределов воспроизводимости (R) приведены в таблице 6.

Т а б л и ц а 6 – Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (при n=2 и P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (при n=2 и P=0,95), R, %
Бериллий		
от 0,00002 до 0,0001 вкл.	56	78
св. 0,0001 до 0,0005 вкл.	45	64
св. 0,0005 до 0,001 вкл.	36	50
св. 0,001 до 0,01 вкл.	28	39
Ванадий		
от 0,0005 до 0,001 вкл.	64	90
св. 0,001 до 0,005 вкл.	56	78
св. 0,005 до 0,01 вкл.	42	59
св. 0,01 до 0,5 вкл	28	39
св. 0,5 до 10 вкл.	14	20

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (при n=2 и P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (при n=2 и P=0,95), R, %
Висмут		
от 0,0005 до 0,001 вкл.	64	90
св. 0,001 до 0,005 вкл.	56	78
св. 0,005 до 0,01 вкл.	42	59
св. 0,01 до 0,05 вкл.	34	48
св. 0,05 до 0,20 вкл.	28	39
Кадмий		
от 0,00001 до 0,00005 вкл.	56	78
св. 0,00005 до 0,0001 вкл.	42	59
св. 0,0001 до 0,0005 вкл.	34	48
св. 0,0005 до 0,005 вкл.	28	39
св. 0,005 до 0,01 вкл.	17	25
св. 0,01 до 1,0 вкл.	14	20
св. 1 до 10 вкл.	8	14
Кобальт		
от 0,0002 до 0,002 вкл.	45	64
св. 0,002 до 0,005 вкл.	36	50
св. 0,005 до 0,05 вкл.	25	34
св. 0,05 до 1,0 вкл.	14	20
св. 1 до 5 вкл.	8	14
Медь		
от 0,0001 до 0,0005 вкл.	56	78
св. 0,0005 до 0,001 вкл.	45	64
св. 0,001 до 0,01 вкл.	36	50
св. 0,01 до 1,0 вкл.	25	34
св. 1 до 100 вкл.	8	14
Молибден		
от 0,0001 до 0,01 вкл.	45	64
св. 0,01 до 1,0 вкл.	25	34
св. 1 до 5 вкл.	14	20
Мышьяк		
от 0,0005 до 0,0025 вкл.	56	78
св. 0,0025 до 0,005 вкл.	42	59
св. 0,005 до 0,025 вкл.	34	45
св. 0,025 до 0,050 вкл.	25	34
св. 0,05 до 0,3 вкл.	14	20
св. 0,3 до 5 вкл.	8	14
Никель		
от 0,0002 до 0,0005 вкл.	45	64
св. 0,0005 до 0,010 вкл.	34	45
св. 0,01 до 0,05 вкл.	28	39
св. 0,05 до 0,5 вкл.	17	25
св. 0,5 до 25 вкл	8	14
Олово		
от 0,0005 до 0,005 вкл.	45	64
св. 0,005 до 0,01 вкл.	36	50
св. 0,01 до 4,0 вкл.	17	25

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (при n=2 и P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (при n=2 и P=0,95), R, %
Свинец		
от 0,0002 до 0,0005 вкл.	56	78
св. 0,0005 до 0,003 вкл.	42	59
св. 0,003 до 0,01 вкл.	34	45
св. 0,01 до 0,1 вкл.	25	34
св. 0,1 до 15 вкл.	14	20
Селен		
от 0,0002 до 0,0005 вкл.	56	78
св. 0,0005 до 0,001 вкл.	45	64
св. 0,001 до 0,005 вкл.	28	39
св. 0,005 до 0,05 вкл.	25	34
св. 0,05 до 0,1 вкл.	17	25
Серебро		
от 0,00005 до 0,0005 вкл.	45	64
св. 0,0005 до 0,01 вкл.	34	45
св. 0,01 до 0,25 вкл.	17	25
Сурьма		
от 0,0005 до 0,005 вкл.	42	59
св. 0,005 до 0,02 вкл.	34	45
св. 0,02 до 0,25 вкл.	25	34
Хром		
от 0,0002 до 0,005 вкл.	42	59
св. 0,005 до 0,01 вкл.	34	45
св. 0,01 до 0,1 вкл.	25	34
св. 0,1 до 1 вкл.	14	20
св. 1 до 100 вкл.	8	14

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1 В случае регулярного выполнения анализа по методике рекомендуется проводить контроль стабильности результатов измерений путем контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6). Образец для контроля готовят с использованием ГСО и дистиллированной воды. Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

15.2 Оперативный контроль точности результатов измерений рекомендуется проводить с каждой серией проб, если анализ по методике выполняется эпизодически, а также при возникновении необходимости подтверждения результатов измерений отдельных проб (при получении нестандартного результата измерений, результата, превышающего ПДК и т.п.).

В качестве образцов для контроля используют образцы, приготовленные с использованием ГСО и дистиллированной воды.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры ($K_{кi}$) с нормативом кон-

троля (K_i). Результат контрольной процедуры $K_{кi}$ (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$K_{кi} = |X_i - C_i|,$$

где

X_i – результат контрольного измерения массовой концентрации элементов в образце для контроля; мг/дм^3;

C_i – аттестованное значение массовой концентрации элементов в образце для контроля, мг/дм^3.

Для оценки качества процедуры выполнения измерений рассчитывают норматив контроля K_i (мг/дм^3) по формуле

$$K_i = \Delta_{лi},$$

где $\Delta_{лi}$ – характеристика погрешности аттестованного значения металлов в образце для контроля, установленная в лаборатории при реализации методики.

Примечание – Допускается $\Delta_{лi}$ рассчитывать по формуле $\Delta_{лi} = 0{,}84 \cdot \Delta_i$, где Δ_i – приписанная характеристика погрешности методики.

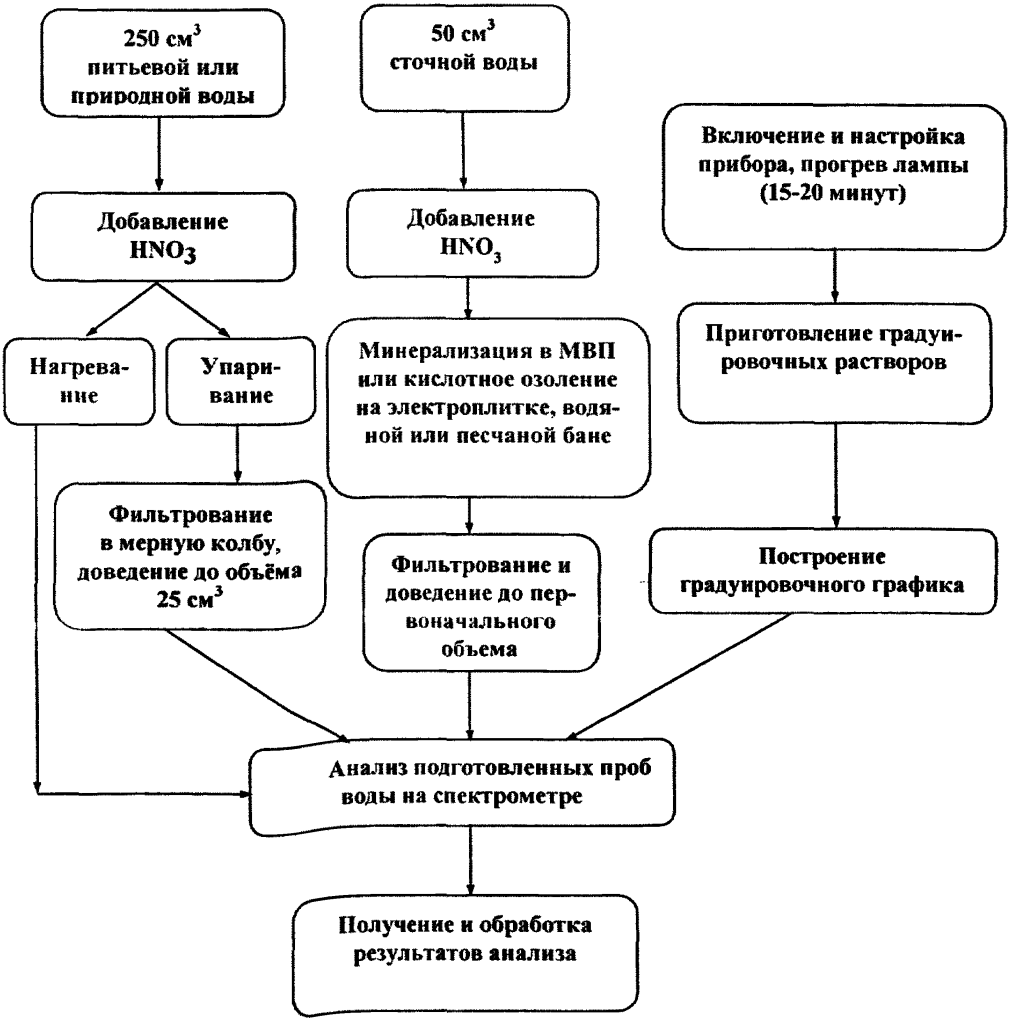
Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_{кi} \le K_i$$

При невыполнении условия контроль повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Блок-схема определения общего содержания элементов в питьевых, природных и сточных водах



ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Условия проведения измерений, рекомендуемые для спектрометра Analyst 600 (Perkin-Elmer)

Элемент	Длина волны, нм	Ширина щели, нм	Модификатор матрицы, мкл		Параметры печи: T, °C время выдержки температуры, сек				
			Pd	$Mg(NO_3)_2$	Сушка		Озоление	Атомизация	Отжиг
Бериллий	234,9	0,7	5	2	100 20	120 20	1200 20	2450 5	2450 3
Ванадий	318,4	0,7	–	–	100 20	120 20	1200 20	2400 5	2500 4
Висмут	223,1	0,2	5	2	100 10	120 20	1100 20	1900 5	2450 3
Кадмий	228,8	0,7	5	1	100 20	120 20	500 20	1500 5	2450 3
Кобальт	242,5	0,2	–	5	100 10	120 20	1200 20	2400 5	2450 3
Медь	324,8	0,7	5	1	100 20	120 20	1200 20	2000 5	2450 3
Молибден	313,3	0,7	5	2	100 20	120 20	1500 20	2500 5	2500 4
Мышьяк	193,7	0,7	3	3	100 20	120 20	1100 20	2200 5	2450 3
Никель	232,0	0,2	–	5	100 10	120 20	1100 20	2300 5	2450 3
Олово	286,3	0,7	5	5	100 10	120 20	1100 20	2300 5	2450 3
Свинец	283,3	0,7	5	1	100 10	120 20	850 20	1900 5	2450 3
Серебро	328,1	0,7	5	1	100 30	120 30	500 20	1600 5	2450 3
Сурьма	217,6	0,7	5	1	100 20	120 20	1300 20	2300 5	2400 3
Селен	196,0	2	5	1	100 20	120 20	800 20	2300 5	2450 3
Хром	357,9	0,7	–	5	100 10	120 20	1400 20	2300 5	2500 3

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Условия проведения измерений, рекомендуемые для спектрометра Solaar (Thermo) (ELC-кювета)

Элемент	Длина волны, нм	Ширина щели, нм	Модификатор матрицы, мкл		Параметры печи:			
					Сушка	Озоление	Атомизация	Отжиг
			Pd	$Mg(NO_3)_2$	T, ^{0}C/время, сек	T, ^{0}C/время, сек	T, ^{0}C/время, сек	T, ^{0}C/время, сек
Бериллий	234,9	0,5	–	5	95 / 40	1300 / 20	2550 / 3	2650 / 3
Ванадий	318,4	0,5	–	4	100 / 40	1200 / 20	2750 / 3	2850 / 4
Висмут	223,1	0,5	4	1	95 / 35	1200 / 20	1900 / 3	2200 / 3
Кадмий	228,8	0,5	2	–	95 / 35	650 / 20	1050 / 3	2100 / 3
Кобальт	240,7	0,2	–	3	95 / 35	1200 / 20	2500 / 3	2600 / 3
Медь	324,8	0,5	2	3	95 / 35	850 / 20	2100 / 3	2600 / 3
Молибден	313,3	0,5	5	3	95 / 25 110 / 20	1700 / 20	2550 / 3	2800 / 4
Мышьяк	193,7	0,5	2	2	95 / 35	1000 / 20	2300 / 3	2700 / 3
Никель	232,0	0,2	–	–	95 / 30	1100 / 20	2300 / 3	2700 / 3
Олово	224,6	0,5	2	4	95 / 35	800 / 20	2300 / 3	2700 / 3
Свинец	283,3	0,5	–	5	100 / 35	800 / 20	1200 / 3	2100 / 3
Серебро	328,1	0,5	5	1	95 / 35	500 / 20	1500 / 4	2600 / 3
Селен	196,0	0,5	2	2	95 / 35	1100 / 20	2300 / 3	2700 / 3
Сурьма	217,6	0,2	3	3	95 / 35	1200 / 20	2300 / 3	2600 / 3
Хром	357,9	0,5	–	3	100 / 35	1250 / 20	2450 / 3	2800 / 3

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 016/01.00301-2010/2013

Методика измерений массовых концентраций бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы и хрома в пробах питьевых, природных и сточных вод методом : атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава питьевых, природных и сточных вод,

разработанная Аналитическим центром ЗАО «РОСА» 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:4.140-98 «Методика измерений массовых концентраций бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы и хрома в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией», 2013 г., на 22 страницах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с **Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.**

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 5 страницах.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО» **А.Б. Сучков**

Дата выдачи: 27 ноября 2013 г.

117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А, тел./факс (495) 781-64-95, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия №05-05-09/003 ФНС РФ) тел. 646-8068, 608-7817, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 016/01.00301-2010/2013 об аттестации методики измерений массовых концентраций бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы и хрома в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией

на 5 листах

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измеряемых концентраций

Элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3		Диапазон концентраций, требующий концентрирования, мг/дм^3	Диапазон концентраций, требующий разбавления[1], мг/дм^3
	питьевая и природная	сточная		
Бериллий	0,00002 - 0,001	0,0002 - 0,01	0,00002 - 0,0002	0,004 - 0,01
Ванадий	0,0005 - 0,5	0,005 - 10	0,0005 - 0,005	0,1 - 10
Висмут	0,0005 - 0,1	0,005 - 0,2	0,0005 - 0,005	0,1 - 0,2
Кадмий	0,00001 - 0,1	0,0001 - 10	0,00001 - 0,0001	0,005 - 10
Кобальт	0,0002 - 0,5	0,002 - 5	0,0002 - 0,002	0,04 - 5
Медь	0,0001 - 0,5	0,001 - 100	0,0001 - 0,001	0,04 - 100
Молибден	0,0001 - 0,5	0,001 - 5	0,0001 - 0,001	0,04 - 5
Мышьяк	0,0005 - 0,3	0,005 - 5	0,0005 - 0,005	0,1 - 5
Никель	0,0002 - 0,5	0,002 - 25	0,0002 - 0,002	0,04 - 25
Олово	0,0005 - 0,01	0,005 - 4	0,0005 - 0,005	0,1 - 4
Свинец	0,0002 - 0,1	0,002 - 15	0,0002 - 0,002	0,1 - 15
Селен	0,0002 - 0,1	0,002 – 0,1	0,0002 - 0,002	0,04 – 0,1
Серебро	0,00005 - 0,01	0,0005 - 0,25	0,00005 - 0,0005	0,02 - 0,25
Сурьма	0,0005 - 0,02	0,005 - 0,25	0,0005 - 0,005	0,1 - 0,25
Хром	0,0002 - 0,03	0,002 - 100	0,0002 - 0,002	0,04 - 100

Т а б л и ц а 2 – Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (стандартное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), ± δ, %
Бериллий			
от 0,00002 до 0,0001 вкл.	20	28	60
св. 0,0001 до 0,0005 вкл.	16	23	50
св. 0,0005 до 0,001 вкл.	13	18	40
св. 0,001 до 0,01 вкл.	10	14	30
Ванадий			
от 0,0005 до 0,001 вкл.	23	32	70
св. 0,001 до 0,005 вкл.	20	28	60
св. 0,005 до 0,01 вкл.	15	21	45
св. 0,01 до 0,5 вкл	10	14	30
св. 0,5 до 10,0 вкл.	5	7	15

[1] При соответствующем дальнейшем разбавлении возможен анализ проб с более высокими содержаниями металлов.

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (стандартное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), ± δ, %
Висмут			
от 0,0005 до 0,001 вкл.	23	32	70
св. 0,001 до 0,005 вкл.	20	28	60
св. 0,005 до 0,01 вкл.	15	21	45
св. 0,01 до 0,05 вкл.	12	17	36
св. 0,05 до 0,20 вкл.	10	14	30
Кадмий			
от 0,00001 до 0,00005 вкл.	20	28	60
св. 0,00005 до 0,0001 вкл.	15	21	45
св.0,0001 до 0,0005 вкл.	12	17	36
св.0,0005 до 0,005 вкл.	10	14	30
св. 0,005 до 0,01 вкл.	6	9	20
св. 0,01 до 1 вкл.	5	7	15
св. 1 до 10 вкл.	3	5	10
Кобальт			
от 0,0002 до 0,002 вкл.	16	23	50
св. 0,002 до 0,005 вкл.	13	18	40
св. 0,005 до 0,05 вкл.	9	12	25
св. 0,05 до 1,0 вкл.	5	7	15
св. 1 до 5 вкл.	3	5	10
Медь			
от 0,0001 до 0,0005 вкл.	20	28	60
св. 0,0005 до 0,001 вкл.	16	23	50
св. 0,001 до 0,01 вкл.	13	18	40
св. 0,01 до 1,0 вкл.	9	12	25
св. 1 до 100 вкл.	3	5	10
Молибден			
от 0,0001 до 0,01 вкл.	16	23	50
св. 0,01 до 1,0 вкл.	9	12	25
св. 1 до 5 вкл.	5	7	15
Мышьяк			
от 0,0005 до 0,0025 вкл.	20	28	60
св. 0,0025 до 0,0050 вкл.	15	21	45
св. 0,005 до 0,025 вкл.	12	16	35
св.0,025 до 0,050 вкл.	9	12	25
св.0,05 до 0,3 вкл.	5	7	15
св. 0,3 до 5 вкл.	3	5	10
Никель			
от 0,0002 до 0,0005 вкл.	16	23	50
св. 0,0005 до 0,010 вкл.	12	16	35
св. 0,01 до 0,05 вкл.	10	14	30
св. 0,05 до 0,5 вкл.	6	9	20
св. 0,5 до 25 вкл.	3	5	10

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (стандартное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), ± δ, %
Олово			
от 0,0005 до 0,005 вкл.	16	23	50
св. 0,005 до 0,01 вкл.	13	18	40
св. 0,01 до 4,0 вкл.	6	9	20
Свинец			
от 0,0002 до 0,0005 вкл.	20	28	60
св. 0,0005 до 0,003 вкл.	15	21	45
св. 0,003 до 0,01 вкл.	12	16	35
св. 0,01 до 0,1 вкл.	9	12	25
св. 0,1 до 15 вкл.	5	7	15
Селен			
от 0,0002 до 0,0005 вкл.	20	28	60
св. 0,0005 до 0,001 вкл.	16	23	50
св. 0,001 до 0,005 вкл.	10	14	30
св. 0,005 до 0,05 вкл.	9	12	25
св. 0,05 до 0,1 вкл.	6	9	18
Серебро			
от 0,00005 до 0,0005 вкл.	16	23	50
св. 0,0005 до 0,01 вкл.	12	16	35
св. 0,01 до 0,25 вкл.	6	9	20
Сурьма			
от 0,0005 до 0,005 вкл.	15	21	45
св. 0,005 до 0,02 вкл.	12	16	35
св. 0,02 до 0,25 вкл.	9	12	25
Хром			
от 0,0002 до 0,005 вкл.	15	21	45
св. 0,005 до 0,01 вкл.	12	16	35
св. 0,01 до 0,1 вкл.	9	12	25
св. 0,1 до 1 вкл.	5	7	15
св. 1 до 100 вкл.	3	5	10
Примечание – Показатель точности измерений соответствует расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2			

Таблица 3 – Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (при n=2 и P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (при n=2 и P=0,95), R, %
Бериллий		
от 0,00002 до 0,0001 вкл.	56	78
св. 0,0001 до 0,0005 вкл.	45	64
св. 0,0005 до 0,001 вкл.	36	50
св. 0,001 до 0,01 вкл.	28	39

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (при n=2 и P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (при n=2 и P=0,95), R, %
Ванадий		
от 0,0005 до 0,001 вкл.	64	90
св. 0,001 до 0,005 вкл.	56	78
св. 0,005 до 0,01 вкл.	42	59
св. 0,01 до 0,5 вкл	28	39
св. 0,5 до 10 вкл.	14	20
Висмут		
от 0,0005 до 0,001 вкл.	64	90
св. 0,001 до 0,005 вкл.	56	78
св. 0,005 до 0,01 вкл.	42	59
св. 0,01 до 0,05 вкл.	34	48
св. 0,05 до 0,20 вкл.	28	39
Кадмий		
от 0,00001 до 0,00005 вкл.	56	78
св. 0,00005 до 0,0001 вкл.	42	59
св. 0,0001 до 0,0005 вкл.	34	48
св. 0,0005 до 0,005 вкл.	28	39
св. 0,005 до 0,01 вкл.	17	25
св. 0,01 до 1,0 вкл.	14	20
св. 1 до 10 вкл.	8	14
Кобальт		
от 0,0002 до 0,002 вкл.	45	64
св. 0,002 до 0,005 вкл.	36	50
св. 0,005 до 0,05 вкл.	25	34
св. 0,05 до 1,0 вкл.	14	20
св. 1 до 5 вкл.	8	14
Медь		
от 0,0001 до 0,0005 вкл.	56	78
св. 0,0005 до 0,001 вкл.	45	64
св. 0,001 до 0,01 вкл.	36	50
св. 0,01 до 1,0 вкл.	25	34
св. 1 до 100 вкл.	8	14
Молибден		
от 0,0001 до 0,01 вкл.	45	64
св. 0,01 до 1,0 вкл.	25	34
св. 1 до 5 вкл.	14	20
Мышьяк		
от 0,0005 до 0,0025 вкл.	56	78
св. 0,0025 до 0,005 вкл.	42	59
св. 0,005 до 0,025 вкл.	34	45
св. 0,025 до 0,050 вкл.	25	34
св. 0,05 до 0,3 вкл.	14	20
св. 0,3 до 5 вкл.	8	14
Никель		
от 0,0002 до 0,0005 вкл.	45	64
св. 0,0005 до 0,010 вкл.	34	45
св. 0,01 до 0,05 вкл.	28	39
св. 0,05 до 0,5 вкл.	17	25
св. 0,5 до 25 вкл	8	14

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (при n=2 и P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (при n=2 и P=0,95), R, %
Олово		
от 0,0005 до 0,005 вкл.	45	64
св. 0,005 до 0,01 вкл.	36	50
св. 0,01 до 4,0 вкл.	17	25
Свинец		
от 0,0002 до 0,0005 вкл.	56	78
св. 0,0005 до 0,003 вкл.	42	59
св. 0,003 до 0,01 вкл.	34	45
св. 0,01 до 0,1 вкл.	25	34
св. 0,1 до 15 вкл.	14	20
Селен		
от 0,0002 до 0,0005 вкл.	56	78
св. 0,0005 до 0,001 вкл.	45	64
св. 0,001 до 0,005 вкл.	28	39
св. 0,005 до 0,05 вкл.	25	34
св. 0,05 до 0,1 вкл.	17	25
Серебро		
от 0,00005 до 0,0005 вкл.	45	64
св. 0,0005 до 0,01 вкл.	34	45
св. 0,01 до 0,25 вкл.	17	25
Сурьма		
от 0,0005 до 0,005 вкл.	42	59
св. 0,005 до 0,02 вкл.	34	45
св. 0,02 до 0,25 вкл.	25	34
Хром		
от 0,0002 до 0,005 вкл.	42	59
св. 0,005 до 0,01 вкл.	34	45
св. 0,01 до 0,1 вкл.	25	34
св. 0,1 до 1 вкл.	14	20
св. 1 до 100 вкл.	8	14

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389-2, дата выдачи: 12.11.2012 г.)



Т.Н. Попова

gost.e-ecolog.ru