ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А. А. Соловьяков
"25" июня 1998 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ КАЛИЯ, ЛИТИЯ, НАТРИЯ И СТРОНЦИЯ В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ПЛАМЕННО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

ПНД Ф 14.1:2:4.138-98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1998 г.
(издание 2010 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).

Директор ФГУ «ФЦАО»  И.Л.Феофанов

Разработчик:
Аналитический центр ЗАО "РОСА"
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, 7 **стр. 35**
Телефон: (495) 439 52 13
Факс: (495) 435 13 00

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру: ФР.131.2001.00334

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

Настоящий нормативный документ устанавливает пламенно-эмиссионный метод определения массовых концентраций натрия, калия, лития и стронция в питьевых, природных и сточных водах. Диапазоны определяемых концентраций указаны в таблице 1.

Таблица 1

Диапазоны определяемых концентраций

Элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3		Диапазон определяемых концентраций, требующий разбавления*, мг/дм^3
	Питьевая и природная вода	Сточная вода	
Натрий	1-200	1-1000	20-1000
Калий	1-20	1-100	6-100
Литий	0,001- 0,5	0,001-1	0,1-1
Стронций	0,01-20	0,01-20	1-20

* *При соответствующем разбавлении возможен анализ проб с более высокими содержаниями натрия, калия, лития и стронция.*

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Определение массовой концентрации натрия, калия, лития и стронция выполняют методом пламенной эмиссионной спектрометрии, основанным на измерении интенсивности излучения атомов натрия, калия, лития и стронция на соответствующих резонансных линиях элементов при возбуждении их в пламени ацетилен-воздух или пропан-воздух.

При определении стронция мешающее влияние присутствующих в пробе компонентов устраняют добавлением в пробу раствора хлорида лантана или кальция.

Определению лития в значительной степени мешает стронций, гидроксид которого дает молекулярную полосу в области резонансной линии лития. Мешающее влияние стронция устраняют добавлением нитрата алюминия или смеси нитрата алюминия и хлорида (или нитрата) цезия, гасящих излучение стронция.

Определению щелочных металлов мешает кальций, если отношение Ca:Na(K) превышает 10. Кроме того, определению калия мешает натрий при отношении Na:K > 5 и наоборот, определению натрия мешает калий, если отношение K:Na > 5.

Для устранения мешающих влияний в анализируемую пробу и градуировочные растворы вводят спектроскопический буферный раствор – раствор хлорида (нитрата) цезия или смеси хлорида (нитрата) цезия и нитрата алюминия.

Большинство химических соединений натрия, калия, лития и стронция хорошо растворимы в воде, поэтому содержание кислоторастворимых форм и валовое содержание металлов различаются незначительно.

Блок-схема анализа приведена в Приложении 1.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2

Диапазон измеряемых концентраций, относительные показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности методики при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон определяемых содержаний, мг/дм^3	Наименование метрологической характеристики			
	Показатель повторяемости σ_r (δ), %	Показатель воспроизводимости, σ_R (δ), %	Показатель правильности δ_c, %	Показатель точности, ±δ, %
Калий				
от 1 до 20 вкл.	4	6	3	12
св. 20 до 100 вкл.	2	3	3	7
Литий				
от 0,001 до 0,01 вкл.	10	14	11	30
св. 0,01 до 0,1 вкл.	6	9	9	20
св. 0,1 до 1 вкл.	5	7	5	15
Натрий				
от 1 до 20 вкл.	6	8	7	17
св. 20 до 200 вкл.	5	7	5	15
св. 200 до 1000 вкл.	4	5	3	10
Стронций				
от 0,01 до 1 вкл.	6	9	9	20
св. 1 до 10 вкл.	5	8	8	18
св. 10 до 20 вкл.	4	5	4	11

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений, вспомогательное оборудование

3.1.1. Атомно-абсорбционный спектрометр с пламенным атомизатором, например, AAS 3300 (Perkin-Elmer) или Solaar S4 (Thermo Electron), или любой другой спектрометр, работающий в эмиссионном режиме и имеющий спектральный диапазон 400-800 нм.

3.1.2. Весы лабораторные аналитические по ГОСТ 24104.

3.1.3. Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водных растворов натрия, калия, лития и стронция с относительной погрешностью аттестованных значений массовых концентраций не более 1% при P=0,95.

3.1.4. Бидистиллятор стеклянный БС ТУ 25-11.1592 или дистиллятор, или установка для получения деионизированной воды (степень чистоты 2 по ГОСТ Р 52501).

3.1.5. Плитка электрическая по ГОСТ 14419 или баня песчаная, или микроволновая печь с закрытыми стаканами, например, MDS-2000 или Mars 5 (фирма CEM).

3.1.6. Дозаторы с варьируемым объемом 0,5-5 $см^3$ по ГОСТ 28311.

Примечание 1: *Допускается использовать для разбавления проб программируемый разбавитель, например, типа Dilutor-401 (фирма Gilson).*

Примечание 2: *Допускается использовать средства измерений и вспомогательное оборудование с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных.*

3.2. Посуда лабораторная

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

3.2.2. Пипетки мерные по ГОСТ 29227 вместимостью 1, 2, 5, 10, 25 $см^3$, класс точности 2.

3.2.3. Цилиндры мерные наливные по ГОСТ 1770 вместимостью 100, 1000 $см^3$, класс точности 2.

3.2.4. Стаканы химические термостойкие из стекла по ГОСТ 25336 вместимостью 50, 100, 250, 500, 1000 $см^3$.

3.2.5. Полиэтиленовые емкости для хранения проб вместимостью 500 $см^3$.

3.3. Материалы

3.3.1. Фильтры мембранные с диаметром пор 0,45 мкм (тип МФА-МА по ТУ 6-05-1903)или 5 мкм, или аналогичные.

3.3.2. Сжатый воздух по ТУ 6-21.

3.3.3. Ацетилен растворенный газообразный по ГОСТ 5457.

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

3.3.5. Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181.

3.4. Реактивы

3.4.1. Лантан хлористый семиводный (хлорид лантана), $LaCl_3 \times 7H_2O$, х.ч., ТУ 6-09-4773.

3.4.2. Алюминий азотнокислый, девятиводный, (нитрат алюминия) $Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$,ч.д.а., ГОСТ 3757.

3.4.3. Цезий хлористый (хлорид цезия) CsCl, х.ч.,ТУ 6-09-4066-79 или цезий азотнокислый (нитрат цезия) $CsNO_3$, х.ч., ТУ 6-09-437.

3.4.4. Кислота соляная, конц. (d=1,18 г/см^3), HCl, о.с.ч., ГОСТ 3118, или фиксаналы соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1 н).

3.4.5. Кислота азотная, конц. (d=1,42 г/см^3), HNO_3, о.с.ч., ГОСТ 4461.

3.4.6. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деионизированная по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты).

Примечание: *Допускается использование лабораторной посуды, материалов и реактивов с квалификацией не ниже, чем у вышеуказанных, в том числе импортных.*

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

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

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

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

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих высшее инженерно-химическое образование, владеющих методом пламенного атомно-абсорбционного и эмиссионного анализа, знающих принцип действия, конструкцию и правила эксплуатации данного оборудования.

К выполнению работ по пробоподготовке допускают лиц, имеющих среднее специальное химическое образование, обученных методике подготовки проб.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(20±5) °С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С
частота переменного тока	(50±1) Гц
напряжение в сети	(220±22) В.

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

7.1. Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592 "Вода. Общие требования к отбору проб" и ГОСТ Р 51593 "Вода питьевая. Отбор проб".

7.2. Пробы отбирают в емкости из полиэтилена. Требуемый объем пробы не менее 0,2 $дм^3$.

7.3. При необходимости пробы воды подкисляют концентрированной азотной кислотой до pH≤2 (обычно 2-3 $см^3$ кислоты на 1 $дм^3$ пробы). Срок хранения законсервированных проб 1 месяц при температуре окружающей среды.

7.4. Срок хранения проб без консервации 14 суток при температуре 2-10°С.

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

- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка аппаратуры

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

Длину волны и ширину щели выбирают в соответствии с рекомендациями производителя конкретной модели спектрометра, расход газов и скорость распыления оптимизируют для каждого индивидуального прибора и определяемого металла.

Рекомендуемые условия определения для модели AAS 3300 приведены в таблице 3.

Таблица 3

Условия определения натрия, калия, лития и стронция на спектрометре AAS 3300 (PerkinElmer)

Элемент	Длина волны, нм	Ширина щели	Расход газа, $дм^3$/мин	
			ацетилен	воздух
Натрий	589,0	0,2 H	0,3-1,0	5,0-12
Калий	766,5	0,7 L	0,9-1,2	7,0-12
Литий	670,8	0,2 H	0,3-1,0	5,0-12
Стронций	460,7	0,2 H	0,9-1,2	6,7-12

8.2. Приготовление растворов

8.2.1. Приготовление 1% (v/v) раствора азотной кислоты.

В мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ к небольшому количеству дистиллированной воды прибавляют 10 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 3 месяца.

8.2.2. Приготовление 5% (v/v) раствора азотной кислоты.

В мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ к небольшому количеству дистиллированной воды прибавляют 50 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 3 месяца.

8.2.3. Приготовление ≈0,1 моль/дм^3 раствора соляной кислоты.

В мерной колбе вместимостью 1 дм^3 к небольшому количеству дистиллированной воды прибавляют 8 см^3 концентрированной соляной кислоты, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

При использовании фиксаналов соляной кислоты содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора 3 месяца.

8.2.4. Приготовление спектроскопического буферного раствора хлорида лантана.

В стакане вместимостью 1 дм^3 растворяют 250 г хлорида лантана семиводного в 500-600 см^3 0,1 моль/дм^3 раствора HCl, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят объем до метки раствором HCl.

В закрытом стеклянном сосуде раствор устойчив в течение 3 месяцев при температуре окружающей среды.

8.2.5. Приготовление спектроскопического буферного раствора хлорида (нитрата) цезия.

50 г хлорида цезия или 58 г нитрата цезия растворяют в стакане в 200-250 см^3 дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

В закрытом стеклянном сосуде раствор устойчив в течение 3 месяцев при температуре окружающей среды.

8.2.6. Приготовление спектроскопического буферного раствора $CsCl+Al(NO_3)_3$ или $CsNO_3+ Al(NO_3)_3$

50 г хлорида цезия или 58 г нитрата цезия и 250 г нитрата алюминия девятиводного растворяют в мерном стакане в 600-700 см^3 дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

В закрытом стеклянном сосуде раствор устойчив в течение 3 месяцев при температуре окружающей среды.

8.2.7. Приготовление градуировочных растворов.

5 $см^3$ стандартного раствора ***натрия*** (ГСО, С=1 мг/$см^3$) с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Доводят объем до метки 1% (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 100 мг/$дм^3$ натрия.

Срок хранения градуировочного раствора 3 месяца при температуре 2-10°С.

5 $см^3$ стандартного раствора ***калия*** (ГСО, С=1 мг/$см^3$) с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Доводят объем до метки 1% (v/v) р-ром азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 100 мг/$дм^3$ калия.

10 $см^3$ основного градуировочного раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем раствора до метки 1% (v/v) раствором азотной кислоты. Концентрация калия в полученном промежуточном градуировочном растворе 10 мг/$дм^3$.

Срок хранения основного градуировочного раствора калия 3 месяца и промежуточного градуировочного раствора калия 2 месяца при температуре 2-10°С.

Градуировочные растворы натрия и калия, используемые для построения градуировочных характеристик, можно готовить в одной колбе в соответствии с табл. 4.

Срок хранения растворов 1 месяц при температуре 2-10°С или 14 суток при температуре окружающей среды.

При определении натрия и калия в качестве спектроскопического буфера используют соли цезия (5 $см^3$ раствора хлорида или нитрата цезия в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ добавляют при приготовлении градуировочных растворов, используемых для установления градуировочных характеристик).

5 $см^3$ стандартного раствора ***лития*** (ГСО, С=1 мг/$см^3$) с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Доводят до метки 5% (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 100 мг/$дм^3$ лития.

Срок хранения раствора 2 месяца при температуре 2-10°С.

1 $см^3$ основного градуировочного раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем раствора до метки 5% (v/v) раствором азотной кислоты (промежуточный раствор А). Концентрация лития в полученном градуировочном растворе А составляет 1 мг/$дм^3$.

10 $см^3$ раствора А с помощью пипетки помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, разбавляют до метки 5% (v/v) р-ром азотной кислоты и перемешивают (промежуточный раствор Б). Концентрация лития в полученном градуировочном растворе Б составляет 0,1 $мг/дм^3$.

Градуировочные растворы А и Б устойчивы в течение 1 месяца при температуре 2-10°С.

Рабочие градуировочные растворы лития готовят в соответствии с табл. 5. Срок хранения растворов 1 месяц при температуре 2-10°С или 14 суток при температуре окружающей среды.

При определении лития в качестве спектроскопического буфера используют раствор хлорида или нитрата цезия и нитрата алюминия (п. 8.2.6) (0,5 $см^3$ раствора добавляют в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ при приготовлении градуировочных растворов, используемых для установления градуировочной характеристики).

1 $см^3$ стандартного раствора ***стронция*** (ГСО, С=1 $мг/см^3$) с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Доводят до метки 1% (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 10 $мг/дм^3$ стронция.

10 $см^3$ основного градуировочного раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем раствора до метки 1% (v/v) раствором азотной кислоты (промежуточный раствор). Концентрация стронция в полученном градуировочном растворе составляет 1 $мг/дм^3$.

Срок хранения основного и промежуточного растворов составляет 1 месяц при температуре 2-10°С.

Серию градуировочных растворов стронция, используемых для построения градуировочных характеристик готовят в соответствии с табл.6. Срок хранения растворов 1 месяц при температуре 2-10°С или 14 суток при температуре окружающей среды.

При определении стронция в качестве спектроскопического буфера используют хлористый лантан (0,5 $см^3$ раствора $LaCl_3$ в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ при приготовлении градуировочных растворов, используемых для установления градуировочной характеристики).

Таблица 4

Приготовление градуировочных растворов натрия и калия

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5
Вместимость мерной колбы, $см^3$	50	50	50	50	50
Концентрация натрия в градуировочном растворе, $мг/дм^3$	1,0	2,0	4,0	6,0	10,0
Объем основного раствора натрия (100 $мг/дм^3$), $см^3$	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
Концентрация калия в градуировочном растворе, $мг/дм^3$	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Объем промежуточного раствора калия, (10 $мг/дм^3$), $см^3$	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0

Таблица 5

Приготовление градуировочных растворов лития

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5	6
Объем колбы, $см^3$	50	50	50	50	50	50
Концентрация лития в градуировочном растворе, $мг/дм^3$	0,002	0,004	0,008	0,010	0,020	0,040
Объем промежуточного раствора Б, (0,1$мг/дм^3$), $см^3$	1	2	4	5		
Объем промежуточного раствора А, (1$мг/дм^3$), $см^3$					1	2

Таблица 6

Приготовление градуировочных растворов стронция

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5
Объем колбы, $см^3$	50	50	50	50	50
Концентрация стронция в градуировочном растворе, $мг/дм^3$	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
Объем промежуточного раствора, (1 $мг/дм^3$), $см^3$	0,5	2,5	5,0		
Объем основного раствора, (10 $мг/дм^3$), $см^3$				2,5	5,0

8.3. Установление градуировочной характеристики

Перед началом анализа во избежание загиба градуировочного графика в области высоких концентраций и с целью повышения точности определения поворачивают щелевую горелку вокруг вертикальной оси на определенный угол (величина угла подбирается экспериментально) или работают с круглой горелкой (см. инструкцию по эксплуатации прибора).

Распыляют градуировочный раствор определяемого элемента максимальной концентрации в пламени горелки и оптимизируют параметры прибора до достижения максимальной интенсивности излучения.

Распыляют градуировочные растворы в пламени горелки в порядке возрастания массовой концентрации определяемого металла и регистрируют интенсивность излучения каждого элемента при требуемой длине волны.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость показаний прибора от концентрации определяемого элемента ($мг/дм^3$), устанавливают автоматически в соответствии с программным обеспечением прибора по среднеарифметическому трех результатов измерений интенсивности излучения для каждой точки за вычетом среднеарифметического трех результатов измерений интенсивности излучения холостого раствора. Холостым раствором является раствор азотной кислоты, используемый для приготовления градуировочных растворов и содержащий такое же количество соответствующего спектроскопического буфера, что и градуировочные растворы

Через каждые десять-пятнадцать проб повторяют измерение одного из градуировочных растворов (Reslope). Если измеренная концентрация опре-

деляемого элемента в этом градуировочном растворе отличается от истинной более, чем на 10 %, калибровку повторяют полностью.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

К 50 $см^3$ анализируемой пробы добавляют 2,5 $см^3$ конц. азотной кислоты, хорошо перемешивают и выдерживают 20-30 минут.

Перед выполнением измерений пробы сточной воды (pH≤2) фильтруют, в зависимости от дисперсности частиц осадка, через мембранный фильтр с диаметром пор 5 или 0,45 мкм или бумажный фильтр "белая лента".

С целью унифицирования пробоподготовки для анализа общего содержания щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов пробы сточной воды предварительно подвергают кислотному разложению на песчаной бане или в микроволновой печи (МВП), затем фильтруют. При минерализации в микроволновой печи к 50 $см^3$ гомогенизированной пробы сточной воды в стакане, предназначенном для МВП, приливают 2,5 $см^3$ конц. азотной кислоты (2 $см^3$ если проба предварительно законсервирована). Подготовленные стаканы ставят в турель микроволновой печи.

Пробы питьевой и природной воды (pH≤2) фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, или бумажный фильтр "белая лента", либо сначала нагревают на песчаной бане, не доводя до кипения в течение 20-30 минут, предварительно добавив конц. азотной кислоты из расчета 2,5 $см^3$ кислоты на 50 $см^3$ анализируемой пробы, затем фильтруют.

При определении натрия и калия пробы обычно предварительно разбавляют .

Примечание 1: *Для определения* ***натрия и калия*** *5 $см^3$ отфильтрованной пробы воды помещают в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, добавляют 2,5 $см^3$ раствора соли цезия (спектроскопический буфер) и доводят объем до метки дистиллированной водой. Если величина измеряемой интенсивности излучения превышает диапазон построенного для каждого элемента градуировочного графика, то дальнейшее разбавление пробы проводят 1% раствором азотной кислоты. Для разбавления можно использовать программируемый разбавитель, например, типа Dilutor-401 (Gilson).*

При определении ***лития*** к 50 $см^3$ анализируемой пробы добавляют 0,5 $см^3$ смеси хлорида или нитрата цезия и нитрата алюминия (спектроскопический буфер).

При определении ***стронция*** к 50 $см^3$ анализируемой пробы добавляют 0,5 $см^3$ раствора хлорида лантана (спектроскопический буфер).

Если величина измеряемой интенсивности излучения не попадает в диапазон построенного для каждого элемента градуировочного графика, пробу разбавляют раствором азотной кислоты, используемым для приго-

товления градуировочных растворов. Важно учесть, что концентрация соответствующего спектроскопического буфера должна быть одна и та же в разбавленой пробе и в градуировочных растворах .

Перед проведением серии анализов контролируются чистота посуды и качество используемых реактивов путем предварительного анализа холостой пробы. Холостой пробой является дистиллированная вода, пропущенная через весь ход анализа.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

При обработке результатов измерений содержания натрия, калия, лития и стронция в анализируемой воде следует учитывать разбавление пробы, в том числе при добавлении спектроскопического буферного раствора.

Содержание металла в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = A \times V_1 / V, \text{ где}$$

A - содержание металла в анализируемой пробе воды, найденное по градуировочному графику или рассчитанное с использованием градуировочных коэффициентов, мг/дм^3;

V_1 - объем колбы, в которой проводили разбавление, см^3;

V - объем пробы анализируемой воды, см^3.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты количественного анализа в протоколах анализа представляют в виде:

$X \pm \Delta$, мг/дм^3 , $P = 0,95$

$\Delta = \delta \times 0,01 \times X$, где

δ – значения характеристики погрешности (показателя точности), приведены в табл. 2

Результаты анализа представляют с точностью до:

при содержании от 0,001 до 0,01 мг/дм^3 вкл. — 0,0001 мг/дм^3
при содержании свыше 0,01 до 0,1 мг/дм^3 вкл. — 0,001 мг/дм^3
при содержании свыше 0,1 до 1 мг/дм^3 вкл. — 0,01 мг/дм^3
при содержании свыше 1 до 10 мг/дм^3 вкл. — 0,1 мг/дм^3
при содержании свыше 10 мг/дм^3 — 1 мг/дм^3

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости), осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значения r приведены в таблице 7.

12.2. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями, не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в таблице 7.

Таблица 7

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений при P = 0,95

Диапазон анализируемых содержаний, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %
Калий		
от 1 до 20 вкл.	11	17
св. 20 до 100 вкл.	6	8
Литий		
от 0,001 до 0,01 вкл.	28	39
св. 0,01 до 0,1 вкл.	17	25
св. 0,1 до 1 вкл.	14	19
Натрий		
от 1 до 20 вкл.	17	22
св. 20 до 200 вкл.	14	20
св. 200 до 1000 вкл.	11	14
Стронций		
от 0,01 до 1 вкл.	17	25
от 1 до 10 вкл.	14	22
св. 10 до 20 вкл.	11	14

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль стабильности результатов измерений путем контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, промежуточной прецизионности и погрешности;

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений путем оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур (с использованием метода добавок, с использованием образцов для контроля и т.п.), а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

13.1. Контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок.

Образцами для контроля являются реальные пробы воды, отобранные в традиционных точках контроля состава вод. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Отобранный объем делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой и получают результат анализа исходной рабочей пробы X_1, а во вторую часть делают добавку анализируемого компонента (С) и анализируют в соответствии с методикой, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой X_2. Результаты анализа исходной рабочей пробы X_1 и рабочей пробы с добавкой X_2 получают по возможности в одинаковых условиях, т.е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одних и тех же реактивов и т.д.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X_2 - X_1 - C |, \text{ где}$$

X_1 - результат анализа рабочей пробы, мг/дм^3

X_2 - результат анализа рабочей пробы с добавкой анализируемого компонента, мг/дм^3

С - величина добавки анализируемого компонента, мг/дм^3

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$K_к \le K, \text{ где}$$

К - норматив контроля погрешности, рассчитанное по формуле.

$$K = \sqrt{(\Delta_{лх_1})^2 + (\Delta_{лх_2})^2}, \text{ где}$$

$\Delta_{ЛХ1}$ – значение характеристики погрешности измерения концентрации в рабочей пробе (мг/дм^3);

$\Delta_{ЛХ2}$ - значение характеристики погрешности измерения концентрации в рабочей пробе с добавкой (мг/дм^3).

Значения $\Delta_{ЛХ1}$ и $\Delta_{ЛХ2}$ устанавливаются лабораторией при реализации методики и обеспечиваются контролем стабильности результатов измерений.

***Примечание**: Допустимо характеристику погрешности для результатов измерений (X_1 и X_2) при внедрении методики в лаборатории рассчитывать по формуле: $\Delta_Л=0,84\times\Delta$, где*

$\Delta = 0,01 \times \delta \times X_i$;

δ - показатель точности (см. таблицу 2).

По мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений характеристику погрешности уточняют.

При превышении норматива контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива К выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

13.2. Контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода разбавления.

Контроль качества результатов измерений методом разбавления осуществляют на образцах для контроля, которыми являются реальные пробы воды, проанализированные ранее и эти же пробы, разбавленные в η раз. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Отобранный объем делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой и получают результат анализа исходной рабочей пробы X_1, а вторую часть разбавляют в η раз и анализируют в соответствии с методикой, получая результат анализа разбавленной рабочей пробы X_2. Результаты анализа исходной рабочей пробы X_1 и разбавленной рабочей пробы X_2 получают по возможности в одинаковых условиях, т.е. их получа-

ет один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одних и тех же реактивов и т.д.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = |\eta X_2 - X_1|, \text{ где}$$

X_1 - результат анализа рабочей пробы, мг/дм^3;

X_2 - результат анализа разбавленной рабочей пробы, мг/дм^3;

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$К_к \le К, \text{ где}$$

К - норматив контроля погрешности, рассчитанное по формуле.

$$К = \sqrt{\eta^2(\Delta_{лх2})^2 + (\Delta_{лх1})^2}, \text{ где}$$

$\Delta_{лх1}$ – значение характеристики погрешности измерения концентрации в рабочей пробе (мг/дм^3);

$\Delta_{лх2}$ - значение характеристики погрешности измерения концентрации в разбавленной рабочей пробе (мг/дм^3).

Значения $\Delta_{лх1}$ и $\Delta_{лх2}$ устанавливаются лабораторией при реализации методики и обеспечиваются контролем стабильности результатов измерений.

***Примечание**: Допустимо характеристику погрешности для результатов измерений (X_1 и X_2) при внедрении методики в лаборатории рассчитывать по формуле: $\Delta_л = 0,84 \times \Delta$, где*

$\Delta = 0,01 \times \delta \times X_i$;

δ - показатель точности (см. таблицу 2).

По мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений характеристику погрешности уточняют.

При превышении норматива контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива К выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Блок-схема определения натрия, калия, лития и стронция.



1907

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.07.11 / 2008

Методика выполнения измерений массовых концентраций натрия, калия, лития, стронция в питьевых, природных и сточных водах методом пламенно-эмиссионной спектрометрии,

наименование измеряемой величины, объекта и метода измерений

разработанная Аналитическим центром контроля качества воды ЗАО «РОСА» (г. Москва),

наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

диапазон измерений, характеристики погрешности измерений (неопределенность измерений) и (или) характеристики составляющих погрешности (при необходимости – нормативы контроля)

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией Г.И. Терентьев

Дата выдачи: 28.03.2008 г.

Срок действия:

МП:

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, [illegible]
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: gost.e-ecolog.ru

METRON

Приложение к свидетельству № 223.1.01.07.11/2008
об аттестации методики выполнения измерений массовых концентраций натрия, калия, лития, стронция в питьевых, природных и сточных водах методом пламенно-эмиссионной спектрометрии

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости и правильности

Наименование определяемого показателя, диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R,%	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm \delta_c$,%	Показатель точности*) (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm \delta$,%
Калий				
От 1 до 20 вкл.	4	6	3	12
Св. 20 до 100 вкл.	2	3	3	7
Литий				
От 0.001 до 0.01 вкл.	10	14	11	30
Св. 0.01 до 0.1 вкл.	6	9	9	20
Св. 0.1 до 1 вкл.	5	7	5	15
Натрий				
От 1 до 20 вкл.	6	8	7	17
Св.20 до 200 вкл.	5	7	5	15
Св.200 до 1000 вкл.	4	5	3	10
Стронций				
От 0.01 до 1 вкл.	6	9	9	20
Св. 1 до 10 вкл.	5	8	8	18
Св. 10 до 20 вкл.	4	5	4	11

*) соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k =2

2 Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Наименование определяемого показателя, диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Калий	
От 1 до 20 вкл.	17
Св. 20 до 100 вкл.	8
Литий	
От 0.001 до 0.01 вкл.	39
Св. 0.01 до 0.1 вкл.	25
Св. 0.1 до 1 вкл.	19
Натрий	
От 1 до 20 вкл.	22
Св.20 до 200 вкл.	20
Св.200 до 1000 вкл.	14
Стронций	
От 0.01 до 1 вкл.	25
Св. 1 до 10 вкл.	22
Св. 10 до 20 вкл.	14

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений. Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Старший научный сотрудник О.В.Кочергина
лаборатории 223
ФГУП «УНИИМ»

gost.e-ecolog.ru