ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

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

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, МЕДИ, ЦИНКА, ХРОМА, МАРГАНЦА, ЖЕЛЕЗА, СЕРЕБРА, КАДМИЯ И СВИНЦА В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

ПНД Ф 14.1:2:4.139-98

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

Главный метролог
Госкомэкологии России  **К.И.Машкович**

Начальник ГУАК  **Г.М.Цветков**

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру: ФР.131.2001.00335

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

Настоящий нормативный документ устанавливает пламенный атомно-абсорбционный метод определения массовых концентраций кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца, железа, серебра кадмия и свинца в питьевых, природных и сточных водах. Допускается использование методики для анализа кислотных и ацетатных вытяжек из почв и осадков сточных вод. Диапазоны определяемых концентраций указаны в таблице 1.

Метод избирателен при наличии корректора неселективного поглощения фона. В противном случае следует скорректировать фон в соответствии с рекомендациями, изложенными в Инструкции по эксплуатации прибора.

Блок-схема анализа приведена в Приложении 1.

Таблица 1

Диапазоны определяемых концентраций

Металл	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3		Диапазон концентраций, требующий концентрирования, мг/дм^3	Диапазон концентраций*, требующий разбавления, мг/дм^3
	Питьевая и природная вода	Сточная вода		
Кобальт	0,015-0,5	0,15-20	0,015-0,15	3-20
Никель	0,015-1,0	0,15-20	0,015-0,15	4-20
Медь	0,01-10	0,1-100	0,01-0,1	5-100
Цинк	0,004-0,2	0,04-500	0,004-0,04	3-500
Хром	0,02-10	0,2-500	0,02-0,2	10-500
Железо	0,01-15	0,1-500	0,01-0,1	10-500
Марганец	0,01-5,0	0,1-20	0,01-0,1	5-20
Серебро	0,01-10	0,1-10	0,01-0,1	5-10
Кадмий	0,005-0,5	0,05-5,0	0,005-0,05	1-5
Свинец	0,02-0,5	0,1-5,0	0,02-0,1	

Примечание 1: *При соответствующем дальнейшем разбавлении пробы (до 100 раз) возможен анализ проб с более высоким содержанием металлов*

Притмечание 2: *Предварительное концентрирование пробы путем упаривания (до 30 раз) позволяет повысить чувствительность определения.*

Примечание 3: *При расширении диапазона измеряемых массовых концентраций металлов необходимо подтвердить, что характеристки погрешности не превышают установленных значений (см таб. 2).*

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод основан на измерении резонансного поглощения света свободными атомами определяемого металла при прохождении света через атомный пар исследуемого образца, образующийся в пламени.

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Таблица 2

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

Диапазон определяемых содержаний, мг/дм^3	Наименование метрологической характеристики			
	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r (δ), %	**Показатель воспроизводимости,** (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R (δ), %	**Показатель правильности,** (границы относительной систематической погрешности) δ_c, %	**Показатель точности,** (границы относительной погрешности при вероятности) δ, %
Железо *питьевые и природные воды*				
от 0,01 до 0,025 вкл.	13	18	10	37
св. 0,025 до 0,1 вкл.	11	15	8	30
св. 0,1 до 1,0 вкл.	8	11	7	23
св. 1,0 до 15,0 вкл.	5	7	6	15
Железо *сточные воды*				
от 0,1 до 1,0 вкл.	11	15	8	30
св. 1 до 10 вкл.	8	11	7	22
св. 10 до 500 вкл.	5	7	6	15
Кобальт				
от 0,015 до 0,35 вкл.	9	12	8	25
св. 0,5 до 5 вкл.	7	10	5	20
св. 5 до 20 вкл.	5	7	6	15
Марганец				
от 0,01 до 0,05 вкл.	11	15	8	30
св. 0,05 до 0,5 вкл.	9	12	7	25
св. 0,5 до 10 вкл.	6	8	6	17
св.10 до 20 вкл.	5	7	5	15
Медь				
от 0,01 до 0,1 вкл.	10	14	9	29
св. 0,1 до 1,0 вкл.	9	12	8	25
св. 1,0 до 5,0 вкл.	7	10	5	20
св. 5 до 100 вкл.	5	7	5	15

Диапазон определяемых содержаний, мг/дм^3	Наименование метрологической характеристики			
	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r (δ), %	Показатель воспроизводимости, (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R (δ), %	Показатель правильности, (границы относительной систематической погрешности) δ_c, %	Показатель точности, (границы относительной погрешности при вероятности) δ, %
Никель				
от 0,015 до 0,05 вкл.	10	14	11	30
св. 0,05 до 0,5 вкл.	9	12	8	25
св. 0,5 до 20 вкл.	6	8	6	17
Серебро				
от 0,01 до 0,1 вкл.	10	14	9	29
св. 0,1 до 0,25 вкл.	9	12	8	25
св. 0,25 до 10 вкл.	6	9	7	19
Хром				
от 0,02 до 0,25 вкл.	10	14	9	29
св. 0,25 до 10,0 вкл.	7	10	5	20
св. 10 до 500 вкл.	5	7	4	14
Цинк				
от 0,004 до 0,01 вкл.	14	19	14	40
св. 0,01 до 0,1 вкл.	10	14	9	29
св. 0,1 до 10 вкл	7	10	5	20
св.10 до 500 вкл.	5	7	4	14
Кадмий				
от 0,005 до 0,05 вкл.	10	14,5	10	30
св. 0,05 до 0,5 вкл.	6	10	7	21
св. 0,5 до 5,0 вкл.	5	7	5	15
Свинец				
от 0,02 до 0,15 вкл.	8	12	8	25
св. 0,15 до 0,5 вкл.	6	10	7	21
св. 0,5 до 5,0 вкл.	5	7	5	15

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений, вспомогательное оборудование

3.1.1. Атомно-абсорбционный спектрометр с пламенным атомизатором и дейтериевым корректором фона, например, 3300 (Perkin-Elmer) или Solaar S4 (Thermo Electron), или любой другой спектрометр.

3.1.2. Лампы с полым катодом на кобальт, никель, медь, цинк, хром, марганец, железо, серебро, кадмий и свинец.

3.1.3. Весы лабораторные аналитические по ГОСТ Р 53228.

3.1.4. Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водных растворов кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца, железа, серебра, кадмия и свинца с относительной погрешностью аттестованных значений массовых концентраций не более 1% при P=0,95.
3.1.5. Бидистиллятор стеклянный БС ТУ 25-11.1592 или установка для получения деионизированной воды (степень чистоты 2 по ГОСТ Р 52501).
3.1.6. Плитка электрическая по ГОСТ 14419 или баня песчаная, или микроволновая печь с закрытыми стаканами, например, Mars 5 (CEM) или аналогичная.
3.1.7. Дозаторы с варьируемым объемом 0,5-5 $см^3$ по ГОСТ 28311.

Примечание: 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 $см^3$, класс точности 2.
3.2.3. Цилиндры мерные наливные по ГОСТ 1770 вместимостью 50, 100, 1000 $см^3$, класс точности 2.
3.2.4. Стаканы химические термостойкие из боросиликатного стекла по ГОСТ 10394 вместимостью 50, 100, 250 $см^3$.
3.2.5. Полиэтиленовые емкости или емкости из боросиликатного стекла для хранения проб вместимостью 500 $см^3$.
3.2.6. Мензурки по ГОСТ 1770 вместимостью 250 $см^3$.

3.3. Материалы

3.3.1. Фильтры мембранные с диаметром пор 0,45 мкм (тип МФА-МА по ТУ 6-05-1903) или аналогичные.
3.3.2. Фильтры мембранные с диаметром пор 5 мкм.
3.3.3. Сжатый воздух по ТУ 6-21.
3.3.4. Ацетилен растворенный газообразный по ГОСТ 5457.
3.3.5. Фильтры обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678.
3.3.6. Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181.

3.4. Реактивы

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

3.4.2. Водорода пероксид, 37%, мед., по ГОСТ 177.
3.4.3. Вода бидистиллированная, ГОСТ 6709 или деионизированная по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты).

Примечание: *Допускается использование материалов и реактивов с квалификацией не ниже, чем у указанных, 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 атомно-абсорбционного 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 – 28 °С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С
частота переменного тока	(50±1) Гц
напряжение в сети	(220±10) В.

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

7.1. Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб" и ГОСТ Р 51593-2000 "Отбор проб. Питьевая вода".

7.2. Пробы отбирают в емкости из полиэтилена или боросиликатного стекла. Требуемый объем пробы питьевой и природной воды не менее 0,5 $дм^3$, сточной воды не менее 0,2 $дм^3$.

7.3. При определении растворенных металлов пробы воды фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм и подкисляют азотной кислотой до pH<2. Срок хранения проб 1 месяц при температуре окружающей среды.

7.4. При определении общего содержания металлов нефильтрованные пробы воды подкисляют концентрированной азотной кислотой до pH<2 (обычно 2 – 3 $см^3$ кислоты на 1 $дм^3$ пробы). Срок хранения проб 1 месяц при температуре окружающей среды.

7.5. Срок хранения проб без консервации 2 суток при температуре 2 – 10 °С.

7.6. 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 атомно-абсорбционного спектрометра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Таблица 3

Условия определения металлов, рекомендуемые для спектрометра AAS 3300 (PerkinElmer)

Металл	Длина волны, нм	Ширина щели	Характер пламени	D_2 корректор фона
Кобальт	240,7	0,2Н	окислит.	вкл.
Никель	232,0	0,2Н	окислит.	вкл.
Медь	324,0	0,7Н	окислит.	выкл.
Цинк	213,9	0,7Н	окислит.	вкл.
Хром	357,9	0,7Н	восстан.	выкл.
Марганец	279,5	0,2Н	окислит.	вкл.
Железо	248,3	0,2Н	окислит.	вкл.
Серебро	328,1	0,7Н	окислит.	выкл.
Кадмий	228,8	0,7Н	окислит.	вкл.
Свинец	217,0	0,7Н	окислит.	вкл.

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

Условия определения, рекомендуемые для модели AAS 3300 (PerkinElmer) приведены в таблице 3.

8.2. Приготовление растворов

8.2.1. 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.

8.2.2. Приготовление основного градуировочного раствора с концентрацией 100 $мг/дм^3$ (раствор А)

Основной градуировочный раствор (раствор А) определяемых металлов готовят из соответствующих государственных стандартных образцов (ГСО) водных растворов ионов металлов в соответствии с рекомендацией их инструкций по применению.

Примечание: *допускается использовать градуировочные растворы смеси определяемых металлов, для приготовления которых поочередно отбирают аликвоту стандартного раствора каждого компонента и помещают в одну мерную колбу.*

Вскрывают ампулу ГСО, содержащего 1 $мг/см^3$ металла. Осторожно пипеткой переносят 5 $см^3$ ГСО в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят объём до метки 5 % (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор А содержит 100 $мг/дм^3$ металла. Срок хранения раствора 2 месяца при температуре 2 – 10 °С.

8.2.3. Приготовление рабочего градуировочного раствора с концентрацией 10 $мг/дм^3$ (раствор Б)

10 $см^3$ раствора А с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки 5 % (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Концентрация металла в полученном градуировочном растворе Б 10 $мг/дм^3$.

8.2.4. Приготовление рабочего градуировочного раствора с концентрацией 1 мг/дм^3 (раствор В)

10 см^3 раствора Б с концентрацией 10 мг/дм^3 переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объём до метки 5 % (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный градуировочный раствор В содержит 1 мг/дм^3 металла.

Серию градуировочных растворов определяемых металлов готовят, добавляя в мерные колбы вместимостью 100 см^3 указанные в таблице 4 объемы рабочих градуировочных растворов, и доводят до метки 5 % (v/v) раствором азотной кислоты.

Сроки хранения приготовленных градуировочных растворов металлов с массовой концентрацией от 1 до 10 мг/дм^3 (кроме серебра) - не более 1 месяца при температуре 2 – 10 °С, градуировочных растворов серебра - не более 7 суток; градуировочных растворов металлов с массовой концентрацией от 0,1 до 1,0 мг/дм^3 (кроме серебра) - не более 7 суток при температуре 2 – 10 °С. Градуировочные растворы металлов с массовой концентрацией менее 0,1 мг/дм^3 и серебра менее 1 мг/дм^3 готовят непосредственно перед началом измерений.

8.3. Установление градуировочной характеристики

Распыляют градуировочные растворы в пламени горелки и регистрируют поглощение каждого металла при требуемой длине волны.

Градуировочные растворы измеряют в порядке возрастания массовой концентрации определяемого металла.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость показаний прибора от количества определяемого металла (мг/дм^3), устанавливают не менее чем по пяти точкам, по среднеарифметическим результатам трех измерений для каждой точки за вычетом среднеарифметического результата трех измерений холостой пробы. Холостой пробой (blank) является раствор азотной кислоты (см. п. 8.2.1.), используемый для приготовления градуировочных растворов.

Таблица 4

Приготовление градуировочных растворов металлов (в мерных колбах вместимостью 100 см^3)

Металл	Объем рабочего градуировочного раствора Б (10 мг/дм^3), см^3 / Концентрация металла в градуировочном растворе, мг/дм^3					
Кобальт	1,5	2	4	10	2*	3*
	0,15	0,20	0,40	1,0	2,0	3,0
Никель	1,5	5	10	1,5*	2*	4*
	0,15	0,50	1,0	1,5	2,0	4,0
Медь	1	5	10	2*	4*	5*
	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	5,0
Цинк	4**	2	4	10	2*	3*
	0,04	0,20	0,40	1,0	2,0	3,0
Хром	2	5	10	2,5*	5*	10*
	0,2	0,5	1,0	2,5	5,0	10
Марганец	1	2	5	10	2*	5*
	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0
Железо	1	8	2*	4*	8*	10*
	0,1	0,8	2,0	4,0	8,0	10
Серебро	4**	1	2	5	10	2*
	0,04	0,10	0,20	0,50	1,0	2,0
Кадмий	5**	1	2,5	5	8	10
	0,05	0,10	0,25	0,50	0,80	1,0
Свинец	1	5	10	2*	4*	5*
	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	5,0

* - объем градуировочного раствора А (100 мг/дм^3), см^3

** - объем градуировочного раствора В (1 мг/дм^3), см^3.

Через каждые десять-пятнадцать проб повторяют измерение одного из градуировочных растворов. Если измеренная концентрация этого градуировочного раствора отличается от истинной более, чем на 20%, градуировку повторяют полностью.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Подготовка аппаратуры

Подготовку атомно-абсорбционного спектрометра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации (см. п.8.1.).

9.2. Подготовка пробы к выполнению измерений

9.2.1. Природные и питьевые воды

При определении общего содержания металлов к 50 $см^3$ анализируемой воды добавляют 2,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, выдерживают 40 – 60 минут и фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм или фильтр "белая лента".

При необходимости пробу концентрируют. Для этого к 250 $см^3$ анализируемой воды добавляют 2,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и медленно упаривают в широком стакане на электроплитке с закрытой спиралью, песчаной или водяной бане до объема 15 – 20 $см^3$, не допуская закипания и разбрызгивания пробы. Пробу охлаждают и количественно фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм или фильтр "белая лента" в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$. Стенки стакана ополаскивают дистиллированной водой и смывные воды также переносят в ту же мерную колбу, доводя объём раствора до метки.

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

9.2.2. Сточные воды

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

При определении взвешенных (суспендированных) форм металлов 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 металлов. Концентрацию взвешенных (суспендированных) форм металлов рассчитывают с учетом объема взятой для анализа исходной анализируемой пробы воды.

При определении кислото-экстрагируемых форм металлов хорошо перемешанную пробу воды подкисляют азотной кислотой до pH≤2, нагревают

на песчаной или водяной бане или электроплитке, охлаждают, фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм. Объем полученного раствора доводят до первоначального объема пробы дистиллированной водой и в полученном растворе определяют содержание металлов.

При определении общего (валового) содержания металлов 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 $см^3$ конц. 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.*

Озоление проб в микроволновой печи (МВП) проводят по предварительно подобранному режиму индивидуально для каждого типа МВП. В стакане, предназначенном для микроволновой печи, к 50 $см^3$ тщательно гомогенизированной законсервированной пробы сточной воды (по п. 7.4) приливают 2 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, выдерживают 15 – 30 мин. Затем подготовленные стаканы помещают в турель микроволновой печи и проводят разложение.

По окончании разложения пробы охлаждают приблизительно до комнатной температуры в закрытых стаканах для микроволновой печи, затем открывают стаканы и при необходимости их содержимое фильтруют через мембранный фильтр 0,45 или 5 мкм, или через бумажный фильтр "белая лента".

9.3. Выполнение измерений.

Пробы анализируют на атомно-абсорбционном спектрометре в оптимальных условиях (см. п.8.1).

Подготовленную одним из вышеперечисленных способов пробу воды распыляют в пламени горелки. Регистрируют абсорбцию металла при требуемой длине волны не менее трех раз, полученные значения усредняют и по среднему значению рассчитывают содержание металла в пробе.

Если измеренная величина выходит за пределы градуировочной характеристики, то подготовленную пробу разбавляют дистиллированной водой и выполняют измерение заново.

9.4. 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 (см. п.п. 9.2., 9.3.).

10. 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:

$$X = A \times V_1 / V$$

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

V_1- объем пробы после разбавления (концентрирования), см^3;

V - объем пробы анализируемой воды, см^3.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты анализа в протоколе представляют в виде:

$X \pm \Delta$, мг/дм^3 , $P = 0,95$

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

Значения δ (показатель точности) приведены в табл. 2

Результаты измерений округляют с точностью:

при содержании от 0,004 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 5.

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 5.

Таблица 5

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон определяемых содержаний, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %
Железо		
питьевые и природные воды		
от 0,01 до 0,025 вкл.	36	50
св. 0,025 до 0,1 вкл.	31	42
св. 0,1 до 1,0 вкл.	22	31
св. 1,0 до 15,0 вкл.	14	20
Железо		
сточные воды		
от 0,1 до 1,0 вкл.	31	42
св. 1 до 10 вкл.	22	31
св. 10 до 500 вкл.	14	20
Кобальт		
от 0,015 до 0,35 вкл.	25	34
св. 0,5 до 5 вкл.	20	28
св. 5 до 20 вкл.	14	20
Марганец		
от 0,01 до 0,05 вкл.	31	42
св. 0,05 до 0,5 вкл.	25	34
св. 0,5 до 10 вкл.	17	22
св.10 до 20 вкл.	14	20

Диапазон определяемых содержаний, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %
Медь		
от 0,01 до 0,1 вкл.	28	39
св. 0,1 до 1,0 вкл.	25	34
св. 1,0 до 5,0 вкл.	20	28
св. 5 до 100 вкл.	14	20
Никель		
от 0,015 до 0,05 вкл.	28	39
св. 0,05 до 0,5 вкл.	25	34
св. 0,5 до 20 вкл.	17	22
Серебро		
от 0,01 до 0,1 вкл.	28	39
св. 0,1 до 0,25 вкл.	25	34
св. 0,25 до 10 вкл.	17	25
Хром		
от 0,02 до 0,25 вкл.	28	39
св. 0,25 до 10,0 вкл.	20	28
св. 10 до 500 вкл.	14	20
Цинк		
от 0,004 до 0,01 вкл.	39	53
св. 0,01 до 0,1 вкл.	28	39
св. 0,1 до 10 вкл	20	28
св.10 до 500 вкл.	14	20
Кадмий		
от 0,005 до 0,05 вкл.	28	41
св. 0,05 до 0,5 вкл.	17	28
св. 0,5 до 5,0 вкл.	14	20
Свинец		
от 0,02 до 0,15 вкл.	22	34
св. 0,15 до 0,5 вкл.	17	28
св. 0,5 до 5,0 вкл.	14	20

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 $К_к$ рассчитывают по формуле:

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

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:

$$К_к \le К, \text{ где}$$

К - норматив контроля погрешности, рассчитанный по формуле.

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

$\Delta_{лх1}$ – 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 $\Delta_{лх2}$ в мг/дм^3 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 получает 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, рассчитанный по формуле:

$$К = \sqrt{\eta^2 \left(\Delta_{лх_2}\right)^2 + \left(\Delta_{лх_1}\right)^2}, \text{ где}$$

$\Delta_{лХ1}$ – 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 $\Delta_{лх2}$ в мг/дм^3 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*

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

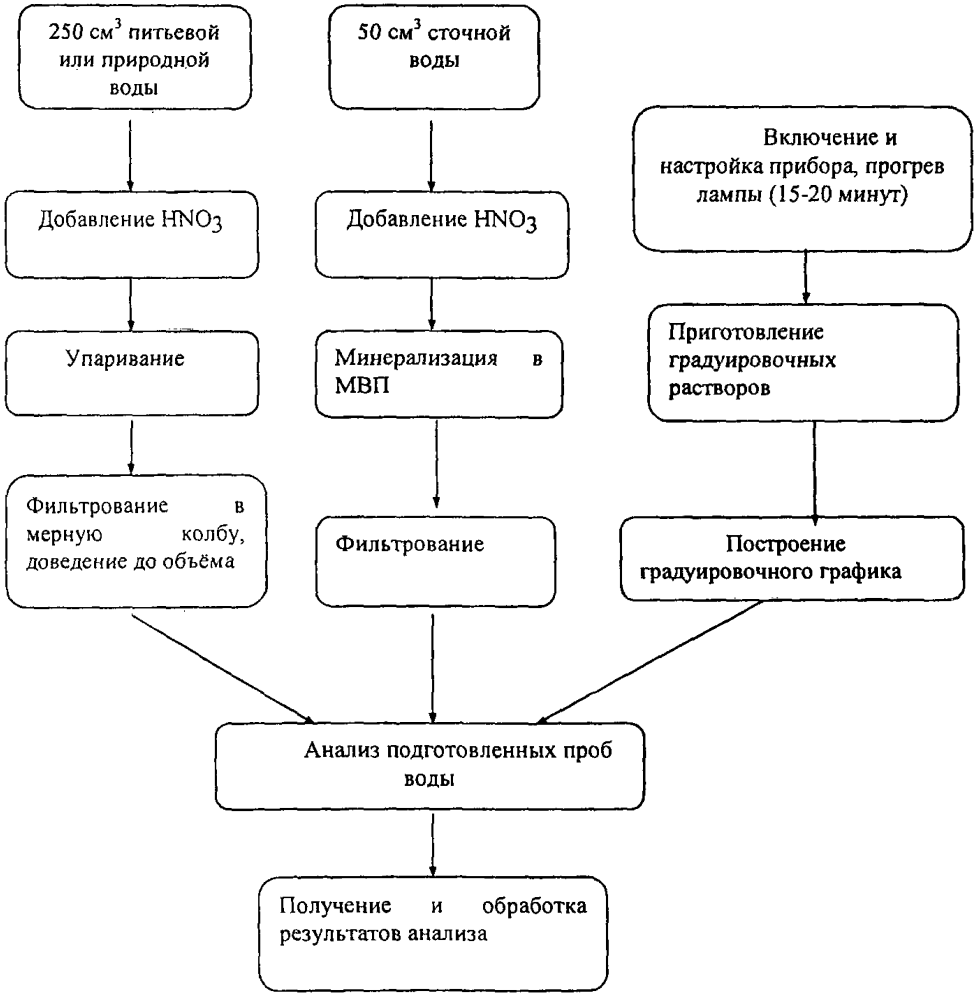
δ *- показатель точности (см. таблицу 2).*

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 общего (валового) содержания металлов в питьевых, природных и сточных водах



0037

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)
Государственный научный метрологический институт

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 223.1.0185/01.00258/2010

Методика измерений массовых концентраций кобальта, никеля, меди, цинка, хрома,
наименование методики (метода), включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
марганца, железа, серебра, кадмия и свинца в пробах питьевых, природных и сточных вод
методом атомно-абсорбционной спектрометрии,
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений
предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава
область использования
питьевых, природных и сточных вод,
разработанная ЗАО «РОСА», 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7 строение 35
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику (метод)
и содержащаяся в ПНДФ 14.1:2:4.139-98 (издание 2010 г.) «Методика измерений массовых
обозначение и наименование документа, содержащего методику (метод)
концентраций кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца, железа, серебра, кадмия и
свинца в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной
спектрометрии», 2010 г., на 18 листах.
год утверждения, число страниц

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.
теоретических и (или) экспериментальных исследований

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.
нормативно-правовой документ (при наличии), в ГОСТ Р 8.563 и другие документы

Показатели точности измерений приведены в приложении на 3 л.

Зам.директора по научной работе С.В.Медведевских

Зав.лабораторией Г.И.Терентьев

Дата выдачи: 25.10.2010г.

Рекомендуемый срок пересмотра методики (метода) измерений:

МП:

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39, E-mail: uniim@uniim.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 223.1.0185/01.00258/2010 об аттестации

регистрационный номер

методики измерений массовых концентраций кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца, железа, серебра, кадмия и свинца в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектрометрии

на 3 листах

Показатели точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны измерений, наименования определяемых компонентов, показатели точности измерений.

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Показатели прецизионности (относительные значения)			Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P= 0, 95), $\pm\delta$[1], %
	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R, %	Предел воспроизводимости[2] (при m^3=2 и P =0,95), R, %		
Железо (питьевые и природные воды)					
от 0,01 до 0,025 включ.	13	18	50	10	37
св. 0,025 до 0,1 включ.	11	15	42	8	30
св. 0,1 до 1 включ.	8	11	31	7	23
св. 1 до 15 включ.	5	7	20	6	15
Железо (сточные воды)					
от 0,1 до 1 включ.	11	15	42	8	30
св. 1 до 10 включ.	8	11	31	7	22
св. 10 до 500 включ.	5	7	20	6	15

Эксперт в области аттестации
методик (методов) измерений
(сертификат № RUM 01.111.33.00233-2) О.В. Кочергина

Дата выдачи: 25.10.2010г.

---

[1] Здесь и далее по тексту: Соответствует расширенной относительной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2.

[2] Здесь и далее по тексту: Результаты измерений на идентичных пробах питьевых, природных и сточных вод, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости (*R*) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это проверено по экспериментальным данным, полученным в 10 лабораториях, при разработке данной методики.

Здесь и далее по тексту: m – количество результатов измерений для двух лабораторий.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ
к свидетельству № 223.1.0185/01.00258/2010 об аттестации
регистрационный номер

методики измерений массовых концентраций кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца, железа, серебра, кадмия и свинца в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектрометрии
на 3 листах

Продолжение таблицы 1

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Показатели прецизионности (относительные значения)			Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P= 0, 95), $\pm\delta$, %
	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R, %	Предел воспроизводимости (при m=2 и P =0,95), R, %		
Кобальт					
от 0,015 до 0,5 включ.	9	12	34	8	25
св. 0,5 до 5 включ.	7	10	28	5	20
св. 5 до 20 включ.	5	7	20	6	15
Марганец					
от 0,01 до 0,05 включ.	11	15	42	8	30
св. 0,05 до 0,5 включ.	9	12	34	7	25
св. 0,5 до 10 включ.	6	8	22	6	17
св.10 до 20 включ.	5	7	20	5	15
Медь					
от 0,01 до 0,1 включ.	10	14	39	9	29
св. 0,1 до 1 включ.	9	12	34	8	25
св. 1 до 5 включ.	7	10	28	5	20
св.5 до 100 включ.	5	7	20	5	15
Никель					
от 0,015 до 0,05 включ.	10	14	39	11	30
св. 0,05 до 0,5 включ.	9	12	34	8	25
св. 0,5 до 20 включ.	6	8	22	6	17
Серебро					
от 0,01 до 0,1 включ.	10	14	39	9	29
св. 0,1 до 0,25 включ.	9	12	34	8	25
св. 0,25 до 10 включ	6	9	25	7	19

Эксперт в области аттестации методик (методов) измерений (сертификат № RUM 01.111.33.00233-2) О.В. Кочергина

Дата выдачи 25.10.2010г.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ
к свидетельству № 223.1.0185/01.00258/2010 об аттестации
регистрационный номер

методики измерений массовых концентраций кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца, железа, серебра, кадмия и свинца в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектрометрии
на 3 листах

Окончание таблицы 1

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Показатели прецизионности (относительные значения)			Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P= 0, 95), $\pm\delta$, %
	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R, %	Предел воспроизводимости (при m=2 и P =0,95), R, %		
Хром					
от 0,02 до 0,25 включ.	10	14	39	9	29
св. 0,25 до 10 включ.	7	10	28	5	20
св. 10 до 500 включ.	5	7	20	4	14
Цинк					
от 0,004 до 0,01 включ.	14	19	53	14	40
св. 0,01 до 0,1 включ.	10	14	39	9	29
св. 0,1 до 10 включ.	7	10	28	5	20
св.10 до 500 включ.	5	7	20	4	14
Кадмий					
от 0,005 до 0,05 включ.	10	14,5	41	10	30
св. 0,05 до 0,5 включ.	6	10	28	7	21
св. 0,5 до 5 включ.	5	7	20	5	15
Свинец					
от 0,02 до 0,15 включ.	8	12	34	8	25
св. 0,15 до 0,5 включ.	6	10	28	7	21
св. 0,5 до 5 включ.	5	7	20	5	15

Эксперт в области аттестации
методик (методов) измерений
(сертификат № RUM 01.111.33.00233-2) О.В. Кочергина

gost.e-ecolog.ru

Дата выдачи: 25.10.2010г.