РД 52.24.377-95

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛОВ (AL, Ап, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn) В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ МЕТОДОМ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ С ПРЯМОЙ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ ПРОБ

Ростов-на-Дону
1995

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Гидрохимическим институтом

2 РАЗРАБОТЧИК А.М. Аниканов, ст. научный сотрудник

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Начальником ГУЭМЗ Росгидромета Цатуровым Ю.С. 17.04.95 г.

4 ОДОБРЕН Секцией по методам химического и радиологического мониторинга природной среды ЦКПМ Росгидромета 11.04.95 г., протокол N 2.

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано Гидрохимическим институтом в 1995 г. N 28 и N 99.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП Росгидромета в 1995 г. N 377.

7 ВВЕДЕН ВЗАМЕН РД 52.24.28-86, РД 52.24.99-90.

Введение

В ряду компонентов химического состава поверхностных вод металлы занимают весьма важное положение. Это обусловлено их свойствами в водной среде (поливалентность, высокая реакционная способность, биологическая активность), благодаря которым металлы принимают участие практически во всех физико-химических, химических и биологических
процессах, протекающих в водных объектах. Вследствие этого металлы в водах представлены значительным разнообразием форм существования и миграции. Соотношение между упомянутыми формами, как правило, зависит от pH, качественного и количественного состава других неорганических и органических компонентов вод, содержания и состава взвесей, гидробиологических и некоторых других факторов.

В поверхностных водах металлы присутствуют в виде трех форм миграции: растворенной, взвешенной и коллоидной. В каждую из перечисленных форм металлы могут входить в виде различных химических соединений.

Значительный вклад в транспорт металлов в поверхностных водах вносят взвешенные формы. Миграционная способность взвешенных форм металлов определяется, главным образом, геохимическим и гранулометрическим составом взвешенного материала. Доминирующая часть соединений металлов находится в твёрдой фазе в виде включений в состав различных минералов, осажденных гидроксидов, карбонатов, сульфидов и силикатов, а также в составе зоопланктона, фитопланктона, бактерий и детрита.

Коллоидные формы металлов представлены, главным образом, полигидроксидами алюминия, железа и марганца с другими включенными в их состав или сорбированными металлами. Коллоидные формы мало устойчивы и при изменении условий среды переходят в состав растворенных или взвешенных форм. В высокоцветных водах, содержащих значительные количества гумусовых веществ, возможно образование устойчивых органоминеральных коллоидов.

Применительно к аналитическому определению металлов в водах принято считать их растворенными формами те, которые проходят через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, взвешенными – остающиеся на упомянутом фильтре. Валовое содержание металлов - это сумма растворенных и взвешенных форм.

Для получения достоверных результатов по содержанию в воде растворенных и взвешенных форм проба сразу после отбора должна быть профильтрована. Фильтрат подкисляют концентрированной азотной кислотой до pH < 2. Кислая среда снижает сорбцию растворенных форм металлов на стенках посуды, в которую помещается проба воды, и препятствует процессам гидролиза соединений металлов при хранении.

Содержание металлов в воде нормируется. ПДК и минимально определяемые с помощью настоящей методики концентрации металлов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Минимально определяемые и предельно допустимые концентрации тяжёлых металлов в поверхностных водах суши

Металл	Минимально определяемые концентрации, мкг/дм^3	ПДК, мкг/дм^3, для водоемов		Класс опасности
		хозяйственно-питьевых	рыбохозяйственных	
Алюминий	1,5	500	40	2
Берилий	0,2	0,2	0,3	1
Ванадий	1,5	100	1	3
Железо общее	6	300	100	3
Кадмий	0,1	1	5	2
Кобальт	2,5	100	10	2
Марганец	0,35	100	10	3
Медь	0,6	1000	1	3
Молибден	1,5	250	1,2	2
Никель	5	100	10	3
Свинец	2	30	100	2
Серебро	0,02			
Хром (III)	0,5	500	5	3
Цинк	2	1000	10	3

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛОВ (Al, Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn) В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ МЕТОДОМ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ С ПРЯМОЙ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ ПРОБ

Дата введения 01.07.95 г.

1 Назначение и область применения методики

Настоящий руководящий документ устанавливает атомно-абсорбционную методику выполнения измерений массовой концентрации растворенных форм Al, Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn в пробах поверхностных вод суши в диапазоне (мкг/дм^3): 1,5-60,0 для Al, 0,02-4,00 для Ag, 0,20-4,00 для Be, 0,12-2,00 для Cd, 2,0-40,0 для Co, 0,5-30,0 для Cr, 0,6-30,0 для Cu, 6-250 для Fe, 0,4-15,0 для Mn, 1,4-50,0 для Mo, 4,0-65,0 для Ni, 2,0-30,0 для Pb, 1,6-100 для V, 2,5-20,0 для Zn. При анализе проб воды с массовой концентрацией определяемых металлов, превышающей верхний предел указанных диапазонов, необходимо соответствующее разбавление пробы бидистиллированной или деионированной водой.

2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

Нормы погрешности измерения массовой концентрации металлов в природных водах в соответствии с ГОСТ 27384, а также установленные для настоящей методики значения характеристик погрешности и ее составляющих приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Нормы погрешности и значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Определяемый металл	Характеристики погрешности, мкг/дм^3				Нормы погрешности	
	Диапазон измеряемых концентраций, С,	Составляющие погрешности		Погрешность, Δ	Диапазон измеряемых концентраций, C_2, мкг/дм^3	Нормы погрешности, $\Delta_н$, , %
		случайная, $\sigma\left(\overset{\circ}{\Delta}\right)$	систематическая, Δ_c			
Алюминий	1,5-60,0	0,2+0,07 С	0,2+0,04 С	0,5+0,14 С	Не установлены	
Бериллий	0,20 - 4,00	0,04+0,06 С	0,03+0,04 С	0,08+0,12 С	0,1 - 0,5 св. 0,5 – 5 св. 5	50 25 15
Ванадий	1,6 - 100,0	0,3+0,07 С	0,2+0,05 С	0,6+0,14 С	1 – 10 св.10 - 50 св. 50	50 25 15
Железо	6 - 250	1+0,08 С	1+0,06 С	2+0,16 С	1 - 10 св. 10 - 1000 св.1000 - 5000	50 20 15
Кадмий	0,12 - 2,00	0,02+0,04 С	0,02+0,02 С	0,04+0,08 С	0,05 - 1 св.1 - 1000	50 25
Кобальт	2,0 - 40,0	0,4+0,06 С	0,3+0,04 С	0,8+0,12 С	0,05 - 5 св.5 - 1000	50 25
Марганец	0,4-15,0	0,1+0,05 С	0,1+0,03 С	0,2+0,10 С	0,5 – 50 св.50	50 25
Медь	0,6- 30,0	0,1+0,08 С	0,1+0,05 С	0,2+0,16 С	0,5 - 10 св.10	50 25
Молибден	1,4 - 50,0	0,2+0,07 С	0,1+0,04 С	0,5+0,14 С	до 50 св.50 - 100 св.100 - 1000 св.1000	50 25 15 10
Никель	4,0 - 65,0	0,8+0,05 С	0,5+0,03 С	1,6+0,10 С	0,5 - 50 св. 50 - 500 св.500	50 25 10
Серебро	0,02 - 4,00	0,06 С	0,01+0,04 С	0,01+0,12 С	Не установлены	
Свинец	2,0 - 30,0	0,4+0,05 С	0,2+0,04 С	0,8+0,10 С	до 0,5 св. 0,5 – 10 св.10 - 50 св.50	-65, +100 50 25 15

Определяемый металл	Характеристики погрешности, мкг/дм^3				Нормы погрешности	
	Диапазон измеряемых концентраций, С,	Составляющие погрешности		Погрешность, Δ	Диапазон измеряемых концентраций, С, мкг/дм^3	Нормы погрешности, $\Delta_н$, %
		случайная, $\sigma\left(\overset{\circ}{\Delta}\right)$	систематическая, Δ_c			
Хром	0,5 - 30,0	0,1+0,09 С	0,07 С	0,3+0,18 С	0,5 - 5 св. 5 - 10 св.10	-65, +100 50 25
Цинк	2,5 - 20,0	0,4+0,07 С	0,5+0,03 С	0,8+0,14 С	1 - 5 св. 5 – 100 св.100	50 25 15

При выполнении измерений массовой концентрации металлов в пробах после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot n$, где Δ - погрешность измерения концентрации металла в разбавленной пробе; n - степень разбавления.

3 Метод измерения

Определение основано на измерении атомной абсорбции в нагревающейся электротоком графитовой трубке при испарении анализируемой пробы с ее внутренней поверхности или с поверхности помещённой в нее коаксиальной платформы - тонкостенной графитовой трубки меньшего размера.

При определении V и Mo пробу воды дозируют на внутреннюю поверхность графитовой трубки, а остальных металлов - в полость коаксиальной платформы. Далее графитовую трубку нагревают электротоком по программе, включающей выпаривание пробы до сухого остатка, его озоление и атомизацию, сопровождающуюся измерением атомной абсорбции на резонансной спектральной линии определяемого металла.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Атомно-абсорбционный спектрофотометр с электротермическим атомизатором типа "печь Массманна".

4.1.2 Комплект спектральных ламп с полым катодом типа ЛСП-1 или с аналогичными характеристиками.

4.1.3 Графитовые трубки с пирографитовым покрытием к атомизатору атомно-абсобционного спектрофотометра (рисунок 1).

4.1.4. Коаксиальные графитовые платформы к графитовым трубкам атомизатора (рисунок 2).

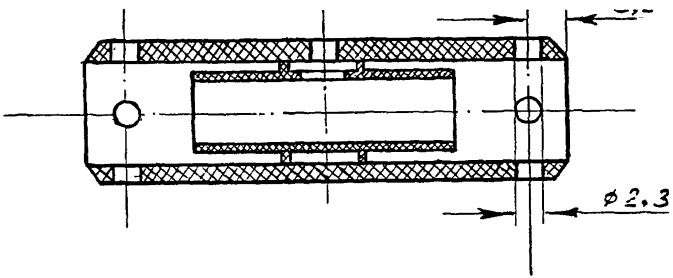

Рисунок 1 - Графитовые трубки с коаксиальной платформой

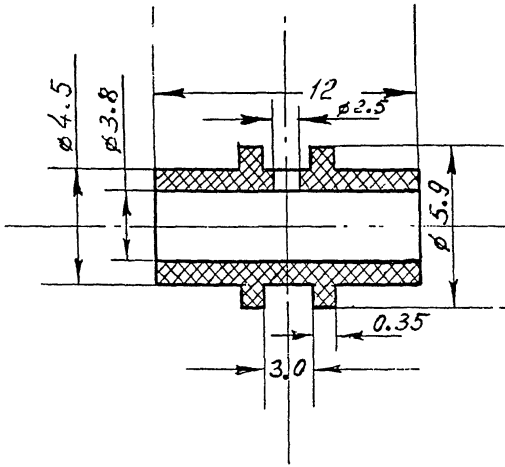

Рисунок 2 - Коаксиальная графитовая платформа

4.1.5 Набор дозаторов пипеточных вместимостью
2,5-5, 25, 50, 100 мм^3 - 1

4.1.6 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104 - 1

4.1.7 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770 вместимостью:
50 см^3 - 6
100 см^3 - 6
200 см^3 - 6
250 см^3 - 3
500 см^3 - 6
1000 см^3 - 3

4.1.8 Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227 вместимостью:
0,1 см^3 - 3
1,0 см^3 - 5
2,0 см^3 - 5
5,0 см^3 - 5
10,0 см^3 - 5

4.1.9 Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью:
25 см^3 - 1
100 см^3 - 1
50О см^3 - 1
1000 см^3 - 1

4.1.10 Стаканы химические термостойкие по ГОСТ 25336 вместимостью:
250 см^3 - 1
1000 см^3 - 2

4.1.11 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336 диаметром: 3-4 см - 1
5-6 см - 1

4.1.12 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336 - 2

4.1.13 Сосуды полиэтиленовые для градуировочных растворов и проб вместимостью:
100 - 250 см^3 -100
500 - 1000 см^3 - 20

4.1.14 Палочки стеклянные - 1

4.1.14 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Стандартные образцы (СО) состава водных растворов ионов определяемых металлов.

При отсутствии СО для приготовления градуировочных растворов следует использовать чистые металлы и соли с содержанием основного вещества не менее 98 %:

алюминий гранулированный по ТУ 6-09-3742, ч.д.а;
нитрат бериллия, тетрагидрат, по ТУ 6-09-2358, х.ч;
метаванадат аммония по ГОСТ 9336, ч.д.а;
железо металлическое восстановленное по ТУ 6-09-2227, ч;
кадмий гранулированный по ТУ 6-09-3095, ч.д.а;
нитрат кобальта, гексагидрат, по ГОСТ 4528, ч.д.а;
сульфат марганца, моногидрат, по ТУ 6-09-01-218, ч.д.а;
оксид молибдена по ТУ 6-09-01-269 или ТУ 6-09-4471, ч.д.а;
сульфат меди, пентагидрат, по ГОСТ 4165, х.ч.;
никелевая проволока;
нитрат серебра по ГОСТ 1277, х.ч;
нитрат свинца по ГОСТ 4236, ч.д.а.;
дихромат калия по ГОСТ 4220, х.ч;
цинк гранулированный по ТУ 6-09-5294, ч.д.а.

4.2.2 Азотная кислота по ГОСТ 4461, концентрированная, х.ч. или по ГОСТ 11125, ос.ч.

4.2.3 Серная кислота по ГОСТ 4204, х.ч. или по ГОСТ 14262, ос.ч.

4.2.4 Соляная кислота по ГОСТ 3118, х.ч. или по ГОСТ 14261, ос.ч.

4.2.5 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.2.6 Вода деионированная или вода бидистиллированная (дистиллированная вода, перегнанная повторно в стеклянной или кварцевой установке).

4.2.7 Фильтры мембранные "Владипор МФА-МА", 0,45 мкм, по ТУ 6-05-1903 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678.

4.2.8 Аргон сжатый в баллонах по ГОСТ 10157-79, сорт высший.

4.2.9 Стержни из особо чистого графита для изготовления графитовых трубок с коаксиальной платформой.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05. Пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 % растворе азотной кислоты и двухкратным кипячением в дистиллированной воде. Допустимо использование бумажных фильтров "синяя лента". При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают. Объем отбираемого фильтрата должен составлять не менее 50 $см^3$. Фильтрат подкисляют раствором азотной кислоты 1:1 из расчета 10 $см^3$ на 1 $дм^3$ воды.

При отборе, предварительной обработке и хранении проб особое внимание должно быть обращено на исключение загрязнения пробы стенками тары, используемыми фильтрами и консервантом. Транспортирование и хранение проб осуществляют в полиэтиленовой или фторопластовой посуде. Перед использованием ее тщательно отмывают раствором (1:1) азотной или соляной кислоты или хромовой смесью (при определении хрома последняя процедура не допускается). В ходе первичной обработки проб (дозирование, фильтрование, подкисление) следует исключить контакт пробы с металлическими и резиновыми поверхностями.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 Приготовление растворов и реактивов

6.1.1 Раствор азотной кислоты 1:1

500 $см^3$ концентрированной азотной кислоты разбавляют до 1000 $см^3$ деионированной водой. Используют при приготовлении градуировоч-

ных растворов и при консервировании проб воды.

6.1.2 Раствор азотной кислоты 1:200

10 $см^3$ раствора азотной кислоты 1:1 доводят деионированной водой до 1000 $см^3$. Используют при приготовлении градуировочных растворов.

6.1.3 Раствор азотной кислоты, 1 %

7,7 $см^3$ концентрированной азотной кислоты смешивают с 500 $см^3$ бидистиллированной воды. Раствор используют для отмывки фильтров.

6.1.4 Раствор серной кислоты 1:4

25 $см^3$ концентрированной серной кислоты при непрерывном перемешивании приливают к 75 $см^3$ деионированной воды. Используют при приготовлении стандартного раствора марганца при отсутствии соответствующего СО.

6.1.5 Раствор соляной кислоты 1:1

500 $см^3$ концентрированной соляной кислоты разбавляют до 1000 $см^3$ деионированной водой. Используют при приготовлении стандартных растворов металлов при отсутствии соответствующих СО.

6.2 Приготовление градуировочных растворов металлов

Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления, готовят из СО или соответствующих реактивов.

В случае использования СО промежуточные и рабочие градуировочные растворы металлов готовят в соответствии с инструкцией по применению СО и по 6.2.15 - 6.2.18.

При отсутствии СО градуировочные растворы готовят в соответствии с 6.2.1-6.2.18.

Для всех градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 1,5 % относительно приписанного значения массовой концентрации Al, Ag, Cd, Cr, Cu, V; 2 % относительно приписанного значения массовой концентрации Co, Mo, Ni, Pb, Zn; 3 % относительно приписанного значения массовой концентрации Be, Fe, Mn.

6.2.1 Основной раствор алюминия

1,000 г гранулированного алюминия растворяют в 20 $см^3$ концентрированной соляной кислоты в мерной колбе вместимостью

1000 $см^3$ и доводят объем раствора деионированной водой до метки. В 1 $см^3$ раствора содержится 1,00 мг алюминия.

6.2.2 Основной раствор бериллия

2,280 г нитрата бериллия $Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ растворяют в 20 $см^3$ деионированной воды в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$, добавляют 1 $см^3$ раствора азотной кислоты 1:1 и доводят объем раствора деионированной водой до метки на колбе. В 1 $см^3$ раствора содержится 1,00 мг бериллия.

6.2.3 Основной раствор ванадия

0,230 г метаванадата аммония NH_4VO_3 растворяют в 80 $см^3$ деионированной воды в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$, добавляют 2 $см^3$ раствора азотной кислоты 1:1 и доводят объем раствора деионированной водой до метки на колбе. В 1 $см^3$ раствора содержится 1,00 мг ванадия.

6.2.4 Основной раствор железа

1,000 г железа металлического восстановленного растворяют в 50 $см^3$ раствора азотной кислоты 1:1 в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ и доводят объём раствора деионированной водой до метки на колбе. В 1 $см^3$ раствора содержится 1,00 мг железа.

6.2.5 Основной раствор кадмия

1,000 г кадмия гранулированного растворяют в 250 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:1 в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ и доводят объем раствора деионированной водой до метки на колбе. В 1 $см^3$ раствора содержится 1,00 мг кадмия.

6.2.6 Основной раствор кобальта

0,4940 г нитрата кобальта $Co(NO_3) \cdot 6H_2O$ растворяют в деионированной воде в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$, добавляют 1 $см^3$ раствора азотной кислоты 1:1 и доводят объем раствора деионированной водой до метки на колбе. В 1 $см^3$ раствора содержится 1,00 мг кобальта.

6.2.7 Основной раствор марганца

0,3080 г сульфата марганца $MnSO_4 \cdot H_2O$ растворяют в 20 $см^3$ деионированной воды в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$, добавляют 1 $см^3$ раствора азотной кислоты 1:1 и доводят объем раствора деионированной водой до метки на колбе. В 1 $см^3$ раствора содержится 1,00 мг марганца.

6.2.8 Основной раствор молибдена

0,150 г оксида молибдена MoO_3 растворяют в минимальном объеме раствора соляной кислоты 1:1 в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем раствора деионированной водой до метки на колбе. В 1 $см^3$ раствора содержится 1,00 мг молибдена.

6.2.9 Основной раствор меди

0,3930 г сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в 50 $см^3$ раствора азотной кислоты 1:200 в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем этим раствором до метки на колбе. В 1 $см^3$ раствора содержится 1,00 мг меди.

6.2.10 Основной раствор никеля

1,000 г никелевой проволоки растворяют в 15 $см^3$ раствора азотной кислоты 1:1 в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ и доводят объем раствора деионированной водой до метки на колбе. В 1 $см^3$ раствора содержится 1,00 мг никеля.

6.2.11 Основной раствор серебра

0,1580 г нитрата серебра $AgNO_3$ растворяют в деионированной воде в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$, добавляют 1 $см^3$ раствора азотной кислоты 1:1 и доводят объем раствора деионированной водой до метки на колбе. В 1 $см^3$ раствора содержится 1,00 мг серебра. Раствор хранят в склянке из темного стекла не более 3 мес.

6.2.12 Основной раствор свинца

1,600 г нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ растворяют в деионированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ раствора азотной кислоты 1:1 и доводят объем раствора деионированной водой до метки на колбе. В 1 $см^3$ раствора содержится 1,00 мг свинца.

6.2.13 Основной раствор хрома

0,2830 г дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ растворяют в деионированной воде в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$, добавляют 1 $см^3$ раствора азотной кислоты 1:1 и доводят объем раствора деионированной водой до метки на колбе. В 1 $см^3$ раствора содержится 1,00 мг хрома.

6.2.14 Основной раствор цинка

1,000 г цинка гранулированного растворяют в 50 $см^3$ концентрированной азотной кислоты в мерной колбе вместимостью

1000 $см^3$ и доводят объем раствора деионированной водой до метки на колбе. В 1 $см^3$ раствора содержится 1,00 мг цинка.

Основные стандартные растворы металлов (кроме серебра) хранят в плотно закрытых полиэтиленовых сосудах не более 1 года.

6.2.15 Промежуточные растворы Al, Be, V, Fe, Co, Cr, Mn, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn с массовой концентрацией ионов металлов 1 $мкг/см^3$

В мерные колбы вместимостью 1000 $см^3$ вносят по 1,00 $см^3$ основных растворов, добавляют по 10 $см^3$ раствора азотной кислоты 1:1 и доводят объемы растворов до метки деионированной водой. Растворы хранят в полиэтиленовых сосудах не более 3 мес.

6.2.16 Промежуточные растворы Ag и Cd с массовой концентрацией ионов металлов 10 $мкг/см^3$

В мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ вносят по 1,00 $см^3$ основных растворов Ag и Cd и доводят объемы растворов до метки раствором азотной кислоты 1:200 (6.1.2). Растворы Cd хранят в полиэтиленовых сосудах не более 3 мес, растворы Ag - в склянках темного стекла не более 2 недель.

6.2.17 Промежуточные растворы Ag и Cd с массовой концентрацией ионов металлов 0,100 $мкг/см^3$

В мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ вносят по 1,00 $см^3$ промежуточных растворов Ag и Cd концентрацией 10 $мкг/см^3$ и доводят объемы растворов до метки раствором азотной кислоты 1:200 (6.1.2). Растворы Cd хранят не более 1 мес, растворы Ag не более 5 дней.

6.2.18 Рабочие градуировочные растворы

Массовые концентрации металлов в рабочих градуировочных растворах приведены в таблице 3. При приготовлении рабочих градуировочных растворов руководствуются таблицей 4. Указанные в ней объемы промежуточных растворов Al, Be, V, Fe, Co, Mo, Cu, Mn, Ni, Pb, Cr, Zn с массовой концентрацией 1,00 $мкг/см^3$ и Cd и Ag с массовой концентрацией 0,100 мкг/см вносят в мерные колбы указанных вместимостей и доводят до метки раствором азотной кислоты 1:200 (6.1.2).

Таблица 3 - Массовые концентрации рабочих градуировочных растворов определяемых металлов (мкг/дм^3)

Определяемый металл	Номер градуировочного раствора				
	1	2	3	4	5
Алюминий	2,0	5,0	15,0	30,0	60,0
Бериллий	0,20	0,50	1,00	2,00	4,00
Ванадий	2,50	10,0	25,0	50,0	100
Железо	10	25	100	200	250
Кадмий	0,10	0,25	0,50	1,00	2,00
Кобальт	2,5	5,0	10,0	25,0	40,0
Марганец	0,5	2,5	5,0	10,0	15,0
Медь	1,0	5,0	10,0	20,0	30,0
Молибден	2,5	5,0	10,0	25,0	50,0
Никель	5,0	10,0	25,0	50,0	75,0
Свинец	2,5	5,0	10,0	20,0	30,0
Серебро	0,05	0,25	0,75	2,00	4,00
Хром	1,0	5,0	10,0	20,0	30,0
Цинк	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0

Рабочие градуировочные растворы Ag хранению не подлежат, растворы остальных металлов хранят до 5 дней.

6.2.19 Раствор для холостого определения

В качестве раствора для холостого определения используют раствор азотной кислоты 1:200.

Таблица 4 - Объемы ($см^3$) промежуточных градуировочных растворов (в числителе) и вместимости мерных колб (в знаменателе), используемых при приготовлении рабочих градуировочных растворов

Определяемый металл	Номер градуировочного раствора				
	1	2	3	4	5
Алюминий	0,20 100	0,50 100	3,0 200	3,0 100	6,0 100
Бериллий	0,05 250	0,10 200	0,20 200	0,20 250	1,0 250
Ванадий	0,5 200	1,0 100	5,0 200	5,0 100	10,0 100
Железо	1,0 100	5,0 200	10,0 100	20,0 100	50,0 200
Кадмий	0,10 100	0,50 200	1,0 200	1,0 100	2,0 100
Кобальт	0,5 200	1,0 200	2,0 200	5,0 200	10,0 200
Марганец	0,10 200	0,50 200	1,0 200	1,0 100	1,5 100
Медь	0,10 100	0,50 100	1,0 100	2,0 100	3,0 100
Молибден	0,5 200	1,0 200	1,0 100	5,0 200	5,0 100
Никель	1,0 200	1,0 100	5,0 200	5,0 100	7,5 100
Свинец	0,50 200	1,0 200	1,0 100	2,0 100	3,0 100
Серебро	0,10 200	0,50 200	1,5 200	2,0 100	2,0 50
Хром	0,10 100	0,50 100	1,0 100	2,0 100	3,0 100
Цинк	0,50 200	1,0 200	1,0 100	1,5 100	2,0 100

6.3 Подготовка спектрофотометра

6.3.1 Настройка измерительной схемы

Спектрофотометр настраивают в соответствии с инструкцией по его эксплуатации для измерений в режиме автоматической компенсации неселективного ослабления света. При амплитудной регистрации аналитического сигнала предусматривают контроль правильности формы импульса атомной абсорбции.

Условия измерений выбирают в соответствии с таблицей 5.

6.3.2 Подготовка атомизатора

При определении Al, Be, Fe, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Cr, Zn коаксиальную платформу вставляют в графитовую трубку и совмещают имеющиеся в их стенках отверстия для ввода пробы. Трубку с платформой закрепляют в атомизаторе и отжигают в соответствии с инструкцией по эксплуатации спектрофотометра. При определении V и Mo в атомизаторе закрепляют трубку без платформы.

Параметры атомизации задают в соответствии с таблицами 6-8.

6.4 Условия атомизации проб

6.4.1 Дозирование

При выполнении дозирования пробы в графитовую трубку с коаксиальной платформой наконечник пипетки с пробой вводят в коаксиальную платформу, нажимают шток и, не отпуская штока, выводят из атомизатора. Перед дозированием новой пробы наконечник промывают раствором азотной кислоты 1:200 (6.1.2). Наконечник можно использовать, пока его поверхность остается гидрофобной.

При правильном выполнении дозирования проба в коаксиальной платформе принимает форму капиллярного столба жидкости и экранирует световой поток. При этом указатели интенсивности световых потоков в аналитических каналах устанавливаются в положение "100 % поглощения".

Дозирование пробы в трубку без платформы выполняют в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого спектрофотометра. Объемы дозируемых проб приведены в таблице 6.

Таблица 5 - Условия измерения амплитуды и площади импульса атомной абсорбции

Определяемый металл	Длина волны, λ,нм	Максимальная ширина щели, λ,нм	Амплитуда импульса		Площадь импульса	
			Постоянная усилителя RC	Скорость диаграммной ленты	Задержка начала измерения, с	Продолжительность измерения, с
Алюминий	309,3	0,7	0,5-1,0	2800	1,5	5,0
Бериллий	234,9	0,3	0,5-1,0	2800	1,0	4,0
Ванадий	319,0	0,7	0,5	2800	1,0	5,0
Железо	248,3	0,3	0,5-1,0	2800	1,0	3,5
Кадмий	228,8	0,8	0,5-1,0	7200	0,5-1,0	1,5
Кобальт	240,0	0,15	0,5-1,0	2800	1,0	4,5
Марганец	279,8	0,5	0,5-1,0	2800	1,0	3,5
Медь	324,7	0,7	0,5-1,0	7200	1,0	3,0
Молибден	313,3	0,7	0,5	2800	1,0	5,0
Никель	232,0	0,3	0,5-1,0	2800	1,5	5,5
Свинец	283,3	0,3	0,5-1,0	7200	1,0	1,5
Серебро	328,1	0,6	0,5-1,0	7200	1,0	2,0
Хром	357,9	0,3	0,5-1,0	2800	1,5	5,5
Цинк	213,9	0,8	0,5-1,0	7200	1,0	1,5

Таблица 6 - Условия выпаривания пробы в атомизаторе

Определяемый металл	Объем пробы, $мм^3$	Температура, °С	Скорость нагрева, °С/с	Продолжительность нагрева, с	Расход инертного газа во внутреннем потоке, $см^3$ /мин
Алюминий	50	210	25	30	350
Бериллий	100	210	25	60	350
Ванадий	50	120	10	30	350
Железо	10	210	25	10	350
Кадмий	25	210	25	20	350
Кобальт	100	210	25	30	350
Марганец	100	210	25	60	350
Медь	100	210	25	60	350
Молибден	50	120	10	30	350
Никель	100	210	25	60	350
Свинец	50	210	25	30	350
Серебро	100	210	25	60	350
Хром	50	210	25	30	350
Цинк	2,5-5	210	25	5	350

Таблица 7 - Условия озоления сухого остатка пробы в атомизаторе

Определяемый металл	Температура, °С	Скорость нагрева, °С/с	Продолжительность нагрева, с	Расход инертного газа во внутреннем потоке, $см^3$ /мин
Алюминий	600	100	25	350
Бериллий	600	100	25	350
Ванадий	600	100	25	350
Железо	600	100	25	350
Кадмий	400	100	25	350
Кобальт	600	100	25	350
Марганец	600	100	25	350
Медь	500	100	25	350
Молибден	600	100	25	350
Никель	600	100	25	350
Свинец	450	100	25	350
Серебро	450	100	25	350
Хром	600	100	25	350
Цинк	450	100	25	350

Таблица 8 - Условия атомизации озоленного остатка пробы

Определяемый металл	Температура, °С	Скорость нагрева, °С/с	Продолжительность нагрева, с	Расход инертного газа во внутреннем потоке, $см^3$ /мин
Алюминий	2600	максим.	6,5	350
Бериллий	2600	максим.	5,0	250
Ванадий	2660	максим.	6,0	100
Железо	2500	1500-2000	4,5	40
Кадмий	1800	1500-2000	2,2	350
Кобальт	2600	максим.	5,5	200
Марганец	2500	1500-2000	4,5	160
Медь	2400	1500-2000	4,0	120
Молибден	2660	максим.	6,0	100
Никель	2660	максим.	7,0	350
Свинец	2100	1500-2000	2,5	80
Серебро	2200	1500-2000	3,0	80
Хром	2600	максим.	7,5	350
Цинк	2000	1500-2000	2,5	100

6.4.2 Выпаривание

Условия выпаривания проб в атомизаторе приведены в таблице 6. Контроль за своевременным окончанием выпаривания осуществляют, наблюдая положение указателя интенсивности световых потоков: за 5-15 с до переключения нагрева атомизатора на режим "Озоление" указатели должны из положения "100 % поглощения" переместиться в положение "0 % поглощения". При выпаривании не следует допускать вскипания пробы, а также переключения атомизатора на

режим "Озоление", если указатели интенсивности световых потоков не находятся в положении "О % поглощения".

Выпаривание проб в трубках без коаксиальной платформы проводится при температуре 110-120 °С, остальные условия аналогичны приведенным.

6.4.3 Озоление

Условия озоления сухих остатков пробе приведены в таблице 7. Продолжительность стадии озоления при анализе пресных вод - 15 с. При анализе вод с повышенным содержанием солей и органических веществ продолжительность озоления увеличивают до 30 с. При определении Cd, Pb и Zn на приборах, не оснащенных сенсором температуры, следует следить, чтобы графитовая трубка не нагревалась до красного свечения.

6.4.4 Атомизация

Параметры атомизации задают, руководствуясь таблицей 8. Регулятор мощности (скорости нагрева) настраивают на максимальную величину электротока. При атомизации заданная температура графитовой трубки должна достигаться раньше или в начале испарения соединений определяемого металла.

На стадии атомизации следует контролировать величину неселективного ослабления света. В момент измерения аналитического сигнала она не должна превышать 50-70 %. В противном случае пробу разбавляют деионированной водой.

6.4.5 Отжиг

Отжиг графитовой трубки после атомизации, как правило, необходим только при определении Cd, Mn, Cu, Pb, Ag, Zn. Его проводят при 2500 °С в течение 3 с. В большинстве случаев отжиг устраняет эффекты "памяти" атомизатора на результаты последующих определений. Отжиг следует повторять, если в момент его окончания неселективное ослабление света превышает 15 %.

После отжига анализируемую пробу дозируют только после охлаждения графитовой трубки до 45-50 °С.

замены графитовой трубки, коаксиальной платформы или спектральной лампы.

Выполняют шесть измерений аналитического сигнала (АС) при атомизации градуировочного раствора с нулевой концентрацией определяемого металла (холостой опыт) и по одному измерению АС при атомизации градуировочных растворов в порядке возрастания их концентраций. По полученным данным устанавливают градуировочную зависимость в координатах: концентрация определяемого металла в мкг/дм^3 - величина АС в единицах атомной абсорбции графически.

Градуировочную зависимость устанавливают таким образом, чтобы она проходила через точку, соответствующую среднему значению АС в холостом опыте. Тангенсы углов наклона градуировочной зависимости в верхней и нижней ее части не должны отличаться более, чем в 1,5 раза.

7 Выполнение измерений

На приборах с аналоговой регистрацией АС измеряют абсорбционность проб, а на приборах с цифровой регистрацией - концентрацию определяемого металла. При этом в обоих случаях для контроля чувствительности периодически, через 9-10 циклов атомизации проб, измеряют абсорбционность градуировочного раствора с максимальной концентрацией определяемого металла. Если полученный результат оказывается заниженным относительно величины, полученной при градуировке более, чем на 10 %, измерение абсорбционности повторяют. При получении заниженного результата повторного измерения абсорбционности градуировочного раствора производят замену графитовой трубки атомизатора.

Если величина АС пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, разбавляют аликвотную часть пробы раствором азотной кислоты 1:200 и повторяют измерение.

8 Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию определяемого металла в пробах воды C_x, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_x = C_{изм} \cdot F, \quad (1)$$

где $C_{изм}$ - концентрация металла, найденная по градуировочной зависимости;

F - кратность разбавления пробы.

Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$C_x \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (2)$$

где Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации металлов (таблица 2).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

9 Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности проводят с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы. Периодичность контроля - не менее одной контрольной на 15-20 рабочих проб за период, в течение которого условия проведения анализа неизменны.

Измеряют массовую концентрацию металла в исходной пробе (C_x), в пробе, разбавленной в n раз (n = 1,5 - 2,5) ($C_р$) и в пробе, разбавленной в n раз с введенной добавкой ($C_{рд}$). Величина добавки ($C_д$) должна составлять 40-60 % от содержания металла в исходной пробе. При концентрации металла в исходной пробе ниже минимально определяемой, величина добавки должна быть равна минимально

определяемой концентрации.

Результат контроля признают удовлетворительным, если:

$$\left| C_{рд} - C_р - C_д \right| + \left| n \cdot C_р - C_х \right| \le K_п \qquad (3)$$

Норматив контроля погрешности ($K_п$) рассчитывают по формуле

$$K_п = \Delta_с + 3{,}31\,\sigma\left(\mathring{\Delta}\right) \quad (P=0{,}95), \qquad (4)$$

где $\Delta_с$ и $\sigma\left(\mathring{\Delta}\right)$ - характеристики систематической и случайной составляющих погрешности измерения концентрации металла в пробе без добавки Сх (таблица 2).

Если в исходной пробе не обнаружен определяемый металл, то погрешность рассчитывают для концентрации добавки.

При превышении норматива повторяют определение с использованием другой пробы. При повторном превышении норматива выясняют причины приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

10 Требования безопасности

10.1 При выполнении измерений массовой концентрации тяжёлых металлов в пробах поверхностных вод суши соблюдают требования безопасности, установленные в "Правилах по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета", Л., Гидрометеоиздат, 1983, или в "Типовой инструкции по технике безопасности для гидрохимических лабораторий служб Роскомвода", М., 1995.

10.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполении определений, относятся к 1, 2, 3, 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

10.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

10.4 Определение следует проводить при наличии вытяжной вентиляции. Оператор, выполняющий определение, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с препаратами тяжёлых металлов.

10.5 Оператор, выполняющий измерения должен знать правила безопасности при работе с электрооборудованием, сжатыми газами.

11 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием, прошедшие соответствующую подготовку.

12 Затраты времени на проведение анализа

Подготовительные работы для определения одного металла составляют 1 чел.-ч.

Продолжительность определения на приборе одного из легколетучих металлов (Cd, Zn, Pb, Ag) в одной пробе - 3 мин; прочих металлов - 5 мин.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 28
об аттестации МВИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации металлов (Al, Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn) в поверхностных водах суши методом атомной абсорбции с прямой электротермической атомизацией проб.

ОСНОВАНА на измерении атомной абсорбции на резонансной спектральной линии определяемого металла в нагревающейся электротоком графитовой трубке при испарении анализируемой пробы с ее внутренней поверхности или с поверхности помещённой в нее коаксиальной платформы - тонкостенной графитовой трубки меньшего размера.

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом.

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.377-95.

АТТЕСТОВАНА в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1985 г., и метрологической экспертизы материалов в 1995 г.

В результате аттестации МВИ установлено:

1. МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Металл	Диапазон измеряемых концентраций, С, мкг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, мкг/дм^3, Δ
		случайной, $\sigma\left(\overset{\circ}{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
Серебро	0,02 - 4,00	0,06 С	0,01+0,04 С	0,01+0,12 С
Бериллий	0,20 - 4,00	0,04+0,06 С	0,03+0,04 С	0,08+0,12 С
Кадмий	0,12 - 2,00	0,02+0,04 С	0,02+0,02 С	0,04+0,08 С
Кобальт	2,0 - 40,0	0,4+0,06 С	0,3+0,04 С	0,8+0,12 С
Марганец	0,4-15,0	0,1+0,05 С	0,1+0,03 С	0,2+0,10 С
Медь	0,6- 30,0	0,1+0,08 С	0,1+0,05 С	0,2+0,16 С
Никель	4,0 - 65,0	0,8+0,05 С	0,5+0,03 С	1,6+0,10 С
Свинец	2,0 - 30,0	0,4+0,05 С	0,2+0,04 С	0,8+0,10 С
Хром	0,5 - 30,0	0,1+0,09 С	0,07 С	0,3+0,18 С
Цинк	2,5 - 20,0	0,4+0,07 С	0,5+0,03 С	0,8+0,14 С

2. Оперативный контроль погрешности проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.377-95.

3. Дата выдачи свидетельства **март 1995 г.**

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 99
об аттестации МВИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации металлов (Al, Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn) в поверхностных водах суши методом атомной абсорбции с прямой электротермической атомизацией проб.

ОСНОВАНА на измерении атомной абсорбции на резонансной спектральной линии определяемого металла в нагревающейся электротоком графитовой трубке при испарении анализируемой пробы с ее внутренней поверхности или с поверхности помещённой в нее коаксиальной платформы - тонкостенной графитовой трубки меньшего размера.

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом.

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.377-95.

АТТЕСТОВАНА в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1986-1989 гг., и метрологической зкспертизы материалов в 1995 г.

В результате аттестации МВИ установлено:

1. МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Металл	Диапазон измеряемых концентраций, С, мкг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, мкг/дм^3, Δ
		случайной, $\sigma\left(\overset{\circ}{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
Алюминий	1,5-60,0	0,2+0,07 С	0,2+0,04 С	0,5+0,14 С
Ванадий	1,6 - 100,0	0,3+0,07 С	0,2+0,05 С	0,6+0,14 С
Железо	6 - 250	1+0,08 С	1+0,06 С	2+0,16 С
Молибден	1,4 - 50,0	0,2+0,07 С	0,1+0,04 С	0,5+0,14 С

2. Оперативный контроль погрешности проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.377-95.

3. Дата выдачи свидетельства март 1995 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru