

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды  
(Росгидромет)

---

|                             |                   |
|-----------------------------|-------------------|
|                             | <b>РД</b>         |
| <b>РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ</b> | <b>52.10.778–</b> |
|                             | <b>2013</b>       |

---

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА И  
ХРОМА В ПРОБАХ МОРСКОЙ ВОДЫ**

**Методика измерений методом  
атомно-абсорбционной спектроскопии**

Москва  
2014



## Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова» (ФГБУ «ГОИН»)

2 РАЗРАБОТЧИК И.С. Матвеева, канд. хим. наук

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 23.09.2013, ФГБУ «НПО «Тайфун» 01.09.2013

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 25.09.2013

5 Аттестована ФГБУ «НПО «Тайфун». Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.09.778/01.00305–2011/2013 от 09.07.2013

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером

РД 52.10.778–2013 от 10.10.2013

7 ВЗАМЕН РД 52.10.243-92 «Руководство по химическому анализу морских вод» в части раздела «Тяжелые металлы» (разделы 3,4,5)

## Содержание

|                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 Область применения.....                                                                                                                   | 1  |
| 2 Нормативные ссылки .....                                                                                                                  | 2  |
| 3 Требования к показателям точности измерений.....                                                                                          | 3  |
| 4 Требования к средствам измерений, вспомогательным<br>устройствам, материалам, реактивам .....                                             | 4  |
| 5 Метод измерений .....                                                                                                                     | 6  |
| 6 Требования безопасности, охраны окружающей среды .....                                                                                    | 6  |
| 7 Требования к квалификации оператора .....                                                                                                 | 7  |
| 8 Требования к условиям измерений .....                                                                                                     | 7  |
| 9 Требования к отбору и хранению проб .....                                                                                                 | 7  |
| 10 Подготовка к выполнению измерений.....                                                                                                   | 8  |
| 11 Установление градуировочной характеристики.....                                                                                          | 12 |
| 12 Порядок выполнения измерений .....                                                                                                       | 12 |
| 13 Вычисление результатов измерений.....                                                                                                    | 14 |
| 14 Оформление результатов измерения.....                                                                                                    | 14 |
| 15 Контроль качества результатов измерения.....                                                                                             | 15 |
| Приложение А (рекомендуемое) Форма рабочего журнала регистрации<br>результатов измерений массовой концентрации металлов.....                | 19 |
| Приложение Б (рекомендуемое) Форма рабочего журнала регистрации<br>результатов контроля погрешности с использованием<br>метода добавок..... | 20 |
| Библиография.....                                                                                                                           | 21 |



## **Введение**

Железо, марганец и хром относятся к токсичным загрязняющим веществам, составляющим основу мониторинга морских акваторий. Источником их поступления в морскую среду служат как природные процессы, так и антропогенное воздействие, особенно проявляющееся в прибрежных зонах. В практике работ по мониторингу загрязнения окружающей среды для определения этих металлов наиболее часто применяют метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электро-термической атомизацией [1].

Разработка настоящего руководящего документа обусловлена необходимостью усовершенствования некоторых стадий выполнения измерений, что позволяет получать более достоверные результаты измерения концентраций растворенных форм железа, марганца и хрома в пробах морской воды.



# РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

## МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА И ХРОМА В ПРОБАХ МОРСКОЙ ВОДЫ

### Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии

Дата введения – 2014-07-01

## 1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливают методику измерения массовой концентрации растворенных форм железа, марганца и хрома (далее – металлы) в пробах морской воды (далее – проба) методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

1.2 Диапазоны измерения массовой концентрации металлов представлены в таблице 1.

**П р и м е ч а н и е** - При анализе проб с массовой концентрацией металлов, превышающей верхний предел, указанный в таблице 1, необходимо проводить разбавление проб 0,1 N азотной кислотой

1.3 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, выполняющих измерения в области мониторинга загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами.

Т а б л и ц а 1

| Наименование металла                                                                        | Диапазоны измерения массовой концентрации металлов, мкг/дм <sup>3</sup> | ПДК для морских вод, мкг/дм <sup>3</sup> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Железо                                                                                      | От 2 до 40 включ.                                                       | 50                                       |
| Марганец                                                                                    | От 1 до 20 включ.                                                       | 50                                       |
| Хром                                                                                        | От 1 до 20 включ.                                                       | -                                        |
| П р и м е ч а н и е – Значения ПДК приведены для всех форм железа, марганца двухвалентного. |                                                                         |                                          |

## 2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы следующие нормативные документы:

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

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

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

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

ГОСТ 12.4.021–75 ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования;

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

ГОСТ 17.1.3.08–82 Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества морских вод;

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия;

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

ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений;

РМГ 61–2010 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки;

РМГ 76–2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

## Примечания

1 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года.

2 Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) документом.

## 3 Требования к показателям точности измерений

Показатели точности и ее составляющих установлены в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725–(1-6) и РМГ 61.

При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения железа, марганца и хрома в пробах морской воды во всем диапазоне измерений с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

| Наименование металла | Диапазон измерений массовой концентрации | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) | Показатель точности (границы погрешности и методики при вероятности $P=0,95$ ) $\pm \Delta$ , мкг/дм <sup>3</sup> |
|----------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                      | $X$ , мкг/дм <sup>3</sup>                | $\sigma_r$ , мкг/дм <sup>3</sup>                                         | $\sigma_R$ , мкг/дм <sup>3</sup>                                                 |                                                                                                                   |
| Железо               | От 2 до 40 включ.                        | $0,08 \cdot X$                                                           | $0,11 \cdot X$                                                                   | $0,21 \cdot X$                                                                                                    |
| Хром                 | От 1 до 20 включ.                        | $0,09 \cdot X$                                                           | $0,12 \cdot X$                                                                   | $0,24 \cdot X$                                                                                                    |
| Марганец             | От 1 до 20 включ.                        | $0,06 \cdot X$                                                           | $0,09 \cdot X$                                                                   | $0,18 \cdot X$                                                                                                    |

#### **4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам**

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, устройства, материалы:

- атомно-абсорбционный спектрометр с электротермической атомизацией и Зеемановским корректором фона (например, Agilent AA-280Z) с набором спектральных ламп с полым катодом для определения железа, марганца и хрома;

- государственный стандартный образец состава раствора ионов железа с массовой концентрацией ионов железа (III)  $1,00 \text{ мг/см}^3$  ГСО 8032-94;

- государственный стандартный образец состава раствора ионов марганца с массовой концентрацией ионов марганца  $1,00 \text{ мг/см}^3$  ГСО 8056-94;

- государственный стандартный образец состава раствора ионов хрома с массовой концентрацией ионов хрома (III)  $1,00 \text{ мг/см}^3$  ГСО 8035-94;

- батометр ГР-18 по ТУ 25-11-1512-79;

- аквадистиллятор ДЭ-4-2 ТУ-16-10721-79;

- комбинированная мембранная установка серии ДВС-М/1НА(18)-N для получения деионизированной воды с удельным сопротивлением не более  $18 \text{ МОм/см}$  по ТУ 4859-001-46824383-97;

- насос вакуумный типа НВЭ по ГОСТ Р 52615-2006;

- устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров (например, ФМ-02);

- фильтры мембранные с размером пор  $0,45 \text{ мкм}$  «Владипор МФАС-ОС-2» по ТУ 6-55-221-1-29-89;

- весы лабораторные среднего класса точности, с пределом взвешивания  $200 \text{ г}$  по ГОСТ Р 53228–2008;

- колбы исполнения 2, вместимостью 25 см<sup>3</sup>, 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup>, 250 см<sup>3</sup>, 1000 см<sup>3</sup> 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74;
- одноканальные пипетки переменного объема вместимостью от 0,1 до 1,0 см<sup>3</sup> с погрешностью дозирования не более 2 % фирмы Эппендорф;
- полипропиленовые наконечники к пипеткам Эппендорф вместимостью от 0,1 до 1,0 см<sup>3</sup>;
- дозатор лабораторный с переменным объемом от 10 до 100 мм<sup>3</sup> по ГОСТ 28311-89;
- дозатор лабораторный переменного объема с наконечниками от 1 до 5 см<sup>3</sup> по ГОСТ 28311–89;
- пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 5 см<sup>3</sup> и 10 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29227–91;
- пробирки типа П4, номинальной вместимостью 10 см<sup>3</sup>, с взаимозаменяемым конусом 14/23 по ГОСТ 25336-82;
- склянки и банки стеклянные с винтовым горлом, с прокладкой и крышкой или с притертой пробкой для хранения реактивов вместимостью 500 см<sup>3</sup>, 1000 см<sup>3</sup> по ТУ 6-19-6-70;
- флаконы и пробирки цилиндрические полиэтиленовые с навинчивающимися крышками для хранения проб и реактивов вместимостью 5 см<sup>3</sup>, 10 см<sup>3</sup>, 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup>, 250 см<sup>3</sup>, 500 см<sup>3</sup> по ТУ 6-19-45-74.

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других средств измерений и вспомогательного оборудования, обеспечивающих точность измерения, указанную в таблице 2.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы:

- кислота азотная по ГОСТ 11125-84 о.с.ч. ;
- кислота соляная по ГОСТ 14261-77 о.с.ч. ;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;
- вода деионизированная с удельным сопротивлением не более 18 МОм/см;

## **РД 52.10.778–2013**

- магний азотнокислый, 6-водный по ГОСТ 11088-75, ч.д.а.
- палладий азотнокислый 2-водный по ТУ 6-09-395-75, ч.д.а;
- аргон газообразный высокой чистоты по ТУ 6-21-12-94.

**П р и м е ч а н и е** – Допускается использование других реактивов, в том числе импортных, обеспечивающих точность измерения, указанную в таблице 2.

## **5 Метод измерений**

Измерение массовой концентрации металла в пробах выполняют методом атомно-абсорбционной спектрометрии в режиме электротермической атомизации. Метод основан на селективном поглощении атомным паром металла резонансного излучения, испускаемого спектральной лампой с полым катодом. Методика предусматривает следующие этапы:

- фильтрование пробы воды;
- подкисление пробы азотной кислотой;
- измерение массовой концентрации металла в пробе методом атомной абсорбции в электротермическом режиме, согласно диапазонам, указанным в таблице 1;
- расчет массовой концентрации металла в пробе.

## **6 Требования безопасности, охраны окружающей среды**

6.1 При выполнении измерений следует соблюдать требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007 и правилами [2].

6.2 Помещение, в котором проводятся измерения, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией согласно ГОСТ 12.4.021, соответствовать требованиям пожарной безопасности согласно ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения согласно ГОСТ 12.4.009.

6.3 Безопасность при работе с электроустановками должна обеспечиваться согласно ГОСТ Р 12.1.019.

6.4. Отработанные растворы кислот сливают в канализацию после многократного разбавления или нейтрализации содой.

## 7 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с профессиональным образованием, прошедшие соответствующую стажировку по эксплуатации атомно-абсорбционного спектрометра, со стажем работы в лаборатории не менее 6 мес.

## 8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха .....(22±5) °С;
- атмосферное давление .....от 84,0 до 106,7 кПа;
- относительная влажность окружающего воздуха ...от 30 % до 80 %;
- напряжение в сети переменного тока .....(220±10) В;
- частота переменного тока .....(50±1) Гц.

## 9 Требования к отбору и хранению проб

9.1 Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 17.1.3.08 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

9.2 Пробу воды объемом приблизительно 0,5 дм<sup>3</sup> сразу после отбора фильтруют через мембранный фильтр, используя фильтровальное устройство любого типа. Первую порцию профильтрованной воды (приблизительно 0,25 дм<sup>3</sup>) используют для ополаскивания колбы Бунзена и посуды для хранения проб. Для анализа отбирают следующие 0,1 дм<sup>3</sup> пробы.

9.3 Профильтрованную пробу подкисляют концентрированной азотной кислотой из расчета от 0,8 до 1,0 см<sup>3</sup> кислоты на 0,1 дм<sup>3</sup> пробы так, чтобы рН пробы составлял 1 ед. рН. Подкисленную пробу можно хранить в течение длительного времени.

## **10 Подготовка к выполнению измерений**

### **10.1 Подготовка посуды для отбора и хранения проб и рабочих растворов**

10.1.1 Для отбора и хранения проб должна использоваться посуда из пластика.

10.1.2 Посуду для отбора и хранения проб и рабочих растворов следует подготовить, как указано в [3]:

- тщательно вымыть водопроводной водой с моющими средствами;
- промыть водопроводной водой;
- замочить на срок от 1 до 3 сут в разбавленной (1:10) азотной кислоте в пластиковом контейнере;
- тщательно вымыть водопроводной водой;
- 3-4 раза ополоснуть дистиллированной водой;
- промыть разбавленной (1:10) соляной кислотой;
- 3-4 раза ополоснуть дистиллированной водой;
- тщательно промыть деионизированной водой;
- просушить на воздухе;
- поместить в застегивающиеся полиэтиленовые пакеты.

### **10.2 Приготовление растворов и реактивов**

#### **10.2.1 Раствор азотной кислоты (1:10)**

Раствор готовят путем разбавления 100 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты до 1000 см<sup>3</sup> деионизированной водой.

### 10.2.2 Раствор азотной кислоты 0,1 N

Раствор готовят путем разбавления 6,7 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты до 1000 см<sup>3</sup> деионизированной водой.

### 10.2.3 Раствор соляной кислоты (1:10)

Раствор готовят путем разбавления 100 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты до 1000 см<sup>3</sup> деионизированной водой.

## 10.3 Приготовление градуировочных растворов

10.3.1 Для приготовления промежуточных и рабочих градуировочных растворов следует руководствоваться таблицами 3, 4 и 5. Для приготовления общего (смешанного) промежуточного градуировочного раствора №1 с массовыми концентрациями Fe, Cr и Mn соответственно 40; 20 и 20 мг/дм<sup>3</sup> необходимую аликвоту основного градуировочного раствора (ГСО) переносят в мерную колбу и доводят объем до метки 0,1 N раствором азотной кислоты. Этот раствор можно хранить в течение длительного времени.

10.3.2 Рабочий градуировочный раствор с максимальной концентрацией (№5) получают из промежуточного градуировочного раствора №1. Для этого с помощью дозатора медицинского отбирают 50 мм<sup>3</sup> промежуточного раствора и доводят 0,1 N раствором азотной кислоты до 50 см<sup>3</sup>. Массовые концентрации Fe, Cr и Mn в этом растворе составляют соответственно 40; 20 и 20 мкг/дм<sup>3</sup>. Если используемое средство измерений предусматривает автоматическое разбавление градуировочного раствора с максимальной концентрацией при построении графика, то другие градуировочные растворы не готовят.

10.3.3 При отсутствии такой возможности для получения необходимого ряда рабочих градуировочных растворов готовят промежуточный градуировочный раствор №2 с массовыми концентрациями Fe, Cr и Mn

**РД 52.10.778–2013**

соответственно 400; 200 и 200 мкг/дм<sup>3</sup>. Для этого 0,5 см<sup>3</sup> промежуточного градуировочного раствора №1 доводят 0,1 N раствором азотной кислоты до 50 см<sup>3</sup>. Рабочие градуировочные растворы, приготовленные в соответствии с таблицей 5, следует готовить в день их использования.

10.3.4 В качестве нулевого раствора используют 0,1 N раствор азотной кислоты.

Т а б л и ц а 3

| Определяемый металл                                                                                                       | Массовые концентрации градуировочных растворов, мкг/дм <sup>3</sup> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Железо                                                                                                                    | 2; 4; 10; 20; 40                                                    |
| Марганец                                                                                                                  | 1; 2; 5; 10; 20                                                     |
| Хром                                                                                                                      | 1; 2; 5; 10; 20                                                     |
| П р и м е ч а н и е – В каждом конкретном случае значения массовых концентраций могут быть изменены в указанных пределах. |                                                                     |

Т а б л и ц а 4

| Массовая концентрация основного градуировочного раствора, мг/дм <sup>3</sup> | Объем колбы, см <sup>3</sup> | Объем аликвоты основного градуировочного раствора, см <sup>3</sup> | Массовая концентрация промежуточного градуировочного раствора №1, мг/дм <sup>3</sup> |
|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 1000                                                                         | 100                          | 2,0                                                                | 20                                                                                   |
| 1000                                                                         | 100                          | 4,0                                                                | 40                                                                                   |

Т а б л и ц а 5

| Массовая концентрация промежуточного градуировочного раствора №2, мкг/дм <sup>3</sup> | Объем колбы, см <sup>3</sup> | Объем аликвоты промежуточного градуировочного раствора №1, см <sup>3</sup> | Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора, мкг/дм <sup>3</sup> |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 200                                                                                   | 50                           | 0,25                                                                       | 1,0                                                                          |
| 200                                                                                   | 50                           | 0,50                                                                       | 2,0                                                                          |
| 200                                                                                   | 50                           | 1,25                                                                       | 5,0                                                                          |
| 200                                                                                   | 50                           | 2,50                                                                       | 10,0                                                                         |
| 200                                                                                   | 50                           | 5,00                                                                       | 20,0                                                                         |

| Массовая концентрация промежуточного градуировочного раствора №2, мкг/дм <sup>3</sup> | Объем колбы, см <sup>3</sup> | Объем аликвоты промежуточного градуировочного раствора №1, см <sup>3</sup> | Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора, мкг/дм <sup>3</sup> |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 400                                                                                   | 50                           | 0,25                                                                       | 2,0                                                                          |
| 400                                                                                   | 50                           | 0,50                                                                       | 4,0                                                                          |
| 400                                                                                   | 50                           | 1,25                                                                       | 10,0                                                                         |
| 400                                                                                   | 50                           | 2,50                                                                       | 20,0                                                                         |
| 400                                                                                   | 50                           | 5,00                                                                       | 40,0                                                                         |

#### 10.4 Приготовление модификаторов матрицы

10.4.1 Раствор магния азотнокислого 1 %-го готовят растворением 1,0 г магния азотнокислого в деионизированной воде с доведением объема до 100 см<sup>3</sup>.

10.4.2 Раствор палладия азотнокислого 0,2 %-го готовят в 2 приема:

а) для приготовления 1 %-го раствора, устойчивого к длительному хранению в холодильнике, 1 г палладия азотнокислого растворяют в небольшом количестве царской водки при нагревании на плитке, после чего доводят объем до 100 см<sup>3</sup> деионизированной водой;

б) для приготовления 0,2 %-го раствора полученный раствор разбавляют в 5 раз деионизированной водой.

10.4.3 Раствор следует хранить при температуре 4° С не более 6 мес.

#### 10.5 Подготовка мембранных фильтров

Мембранные фильтры предварительно очищают, нагревая их в 0,1 N азотной кислоте до кипения с последующим двукратным кипячением в течение 5 мин. в деионизированной воде. Высушенные на воздухе фильтры хранят в полиэтиленовом пакете с застежкой.

## 10.6 Подготовка атомно-абсорбционного спектрометра

Включение, настройку прибора, юстировку ламп и графитового атомизатора производят согласно руководству по эксплуатации спектрометра. Условия измерений приведены в таблице 6.

Т а б л и ц а 6

| Наименование металла | Длина волны, нм | Ширина щели, н | Модификатор матрицы                                                   | Объем аликвоты пробы и модификатора, мм <sup>3</sup> | Температура высушивания, °С | Температура озоления, °С | Температура атомизации, °С |
|----------------------|-----------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| Железо               | 248,3           | 0,2            | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                     | от 10 до 20                                          | 500                         | 1400                     | 2500                       |
| Марганец             | 279,5           | 0,2            | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | от 10 до 20                                          | 500                         | 1400                     | 2600                       |
| Хром                 | 357,9           | 0,2            | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                     | от 10 до 20                                          | 500                         | 1600                     | 2600                       |

**П р и м е ч а н и я**  
 1 Температура ввода пробы в кювету составляет 120°С.  
 2 Для снижения влияния хлоридов на процесс атомизации объем аликвоты модификатора не должен быть меньше объема аликвоты пробы.  
 3 Измерения массовой концентрации марганца выполняют в кювете с платформой.

## 11 Установление градуировочной характеристики

Для устранения возможного влияния хлоридов градуировочный график строят в режиме стандартных добавок по средним из двух измерений значениям абсорбции для каждой пробы по каждому металлу в координатах: атомная абсорбция А – массовая концентрация металла С.

## 12 Порядок выполнения измерений

12.1 Атомизируют аликвоту азотной 0,1 N кислоты и устанавливают нуль спектрометра.

12.2 Атомизируют аликвоту пробы, разбавленной в 2 раза 0,1 N раствором азотной кислоты, и снимают показания спектрометра A.

12.3 Атомизируют аликвоту пробы с добавкой равного объема градуировочного раствора с массовой концентрацией металла равной приблизительно половине от массовой концентрации в исследуемой пробе и снимают показания спектрометра A.

12.4 Атомизируют аликвоту пробы с добавкой равного объема градуировочного раствора с массовой концентрацией металла равной приблизительно массовой концентрации в исследуемой пробе и снимают показания спектрометра A.

12.5 Атомизируют аликвоту пробы с добавкой равного объема градуировочного раствора с массовой концентрацией металла равной приблизительно удвоенной концентрации в исследуемой пробе и снимают показания спектрометра A.

12.6 По средним значениям абсорбции A в зависимости от массовой концентрации добавленных градуировочных растворов C строят график – градуировочную характеристику в соответствии с рисунком 1.

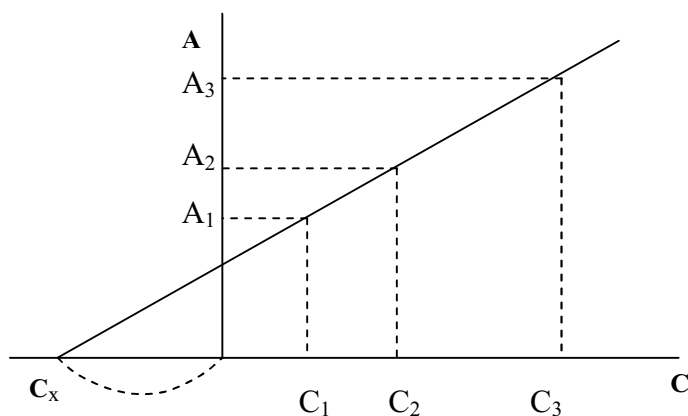


Рисунок 1 – Градуировочный график

12.7 Показания спектрометра заносят в рабочий журнал, форма которого представлена в приложении А.

### 13 Вычисление результатов измерений

13.1 Если используемое средство измерений не предусматривает автоматического расчета массовой концентрации металла в пробе, то ее определяют по градуировочному графику, построенному для каждой пробы в координатах: абсорбция – массовая концентрация, мкг/дм<sup>3</sup>, (рисунок 1). Экстраполяция полученной по результатам измерений прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, расположенный слева от условного нуля координат. Величина отрезка в выбранном масштабе и единицах измерения  $C_x$  соответствует искомому значению массовой концентрации определяемого металла  $X$ .

13.2 За результат  $\bar{X}$  принимают среднее арифметическое из двух параллельных измерений массовой концентрации металла, если расхождение между ними не превышает предела повторяемости  $r$ , (таблица 7) Если расхождение превышает предел повторяемости, выполняют повторное измерение рабочих проб. При повторном расхождении результаты анализа бракуются, а в лаборатории проводится выяснение причин, приводящих к неудовлетворительным результатам

### 14 Оформление результатов измерений

Результат измерений представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \quad (1)$$

где  $\bar{X}$  – среднее арифметическое значение двух результатов измерений массовой концентрации металла, для которых выполняется условие повторяемости в соответствии с 13.2, мкг/дм<sup>3</sup>;

$\pm \Delta$  - границы характеристики погрешности результатов измерений при  $P=0,95$  (таблица 2),  $\text{мкг/дм}^3$ .

**П р и м е ч а н и е** - В случае, если массовая концентрация металла ниже границы диапазона измерений, производят следующую запись: «массовая концентрация металла менее (указать значение нижней границы диапазона)  $\text{мкг/дм}^3$ ».

## 15 Контроль качества результатов измерений

15.1 Контроль качества результатов измерений в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности результатов анализа).

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости приведены в таблице 7.

Т а б л и ц а 7

| Наименование металла | Диапазон измерения массовой концентрации и металла<br><br>$X, \text{мкг/дм}^3$ | Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений)<br><br>$r, \text{мкг/дм}^3$ | Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях)<br><br>$R, \text{мкг/дм}^3$ |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Железо               | От 2 до 40 включ.                                                              | $0,22 \cdot X$                                                                                   | $0,31 \cdot X$                                                                                                                                                 |
| Хром                 | От 1 до 20 включ.                                                              | $0,25 \cdot X$                                                                                   | $0,33 \cdot X$                                                                                                                                                 |
| Марганец             | От 1 до 20 включ.                                                              | $0,17 \cdot X$                                                                                   | $0,25 \cdot X$                                                                                                                                                 |

15.2 Периодичность контроля регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории (или другом документе системы качества, регламентирующем процедуры внутрилабораторного контроля) с учетом требований РМГ 76.

15.3 Для оперативного контроля повторяемости отобранную пробу воды делят на две части и проводят параллельные измерения в соответствии с разделом 12.

Результат контрольной процедуры  $r_k$ , мкг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$r_k = |X_1 - X_2|, \quad (2)$$

где  $X_1, X_2$  – результаты параллельных измерений массовой концентрации металла в пробе, мкг/дм<sup>3</sup>.

Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r, \quad (3)$$

где  $r$  – предел повторяемости, в соответствии с таблицей 7, мкг/дм<sup>3</sup>.

При невыполнении условия (3) процедуру измерения повторяют. При повторном невыполнении условия (3) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их в соответствии с РМГ 76.

15.4 Оперативный контроль погрешности выполнения измерений проводят с использованием метода добавок путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры  $K_k$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_k$ , мкг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$K_k = | \bar{X}' - \bar{X} - C | , \quad (4)$$

где  $\bar{X}'$  – результат контрольного измерения массовой концентрации металла в рабочей пробе с известной добавкой, мкг/дм<sup>3</sup>;

$\bar{X}$  – результат контрольного измерения массовой концентрации металла в рабочей пробе, мкг/дм<sup>3</sup>;

$C$  – величина добавки, мкг/дм<sup>3</sup>.

Норматив контроля погрешности  $K$ , мкг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{лX'})^2 + (\Delta_{лX})^2} , \quad (5)$$

где  $\Delta_{лX'}$  – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, соответствующее массовой концентрации металла в пробе с добавкой, мкг/дм<sup>3</sup>;

$\Delta_{лX}$  – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, соответствующее массовой концентрации металла в рабочей пробе, мкг/дм<sup>3</sup>.

Если результат контрольной процедуры  $K_k$  удовлетворяет условию

$$| K_k | \leq K , \quad (6)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

15.5 При невыполнении условия (6) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (6) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

15.6 Результаты контроля погрешности с использованием метода добавок заносят в рабочий журнал, форма которого приведена в

15.7 Периодичность контроля регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории (или другом документе системы качества, регламентирующем процедуры внутрилабораторного контроля) с учетом требований РМГ 76.

**Приложение А**  
**(рекомендуемое)**  
**Форма рабочего журнала регистрации результатов измерений**  
**массовой концентрации металлов**

Проект: ...

Матрица: морская вода

Дата проведения анализа...

| Проба          | Массовая концентрация, мкг/дм <sup>3</sup> |       |           |          |       |           |       |       |           |
|----------------|--------------------------------------------|-------|-----------|----------|-------|-----------|-------|-------|-----------|
|                | Железо                                     |       |           | Марганец |       |           | Хром  |       |           |
|                | $X_1$                                      | $X_2$ | $\bar{X}$ | $X_1$    | $X_2$ | $\bar{X}$ | $X_1$ | $X_2$ | $\bar{X}$ |
| Хол. проба     |                                            |       |           |          |       |           |       |       |           |
| Раб. проба № 1 |                                            |       |           |          |       |           |       |       |           |
| Раб. проба № 2 |                                            |       |           |          |       |           |       |       |           |
| Раб. проба № n |                                            |       |           |          |       |           |       |       |           |
|                |                                            |       |           |          |       |           |       |       |           |

**Приложение Б**  
**(рекомендуемое)**

**Форма рабочего журнала регистрации результатов  
контроля погрешности с использованием метода добавок**

Проект: ...

Матрица: морская вода

Дата проведения анализа: ...

| Проба          | Наименование металла | Массовая концентрация металла в рабочей пробе $\bar{X}$ , мкг/дм <sup>3</sup> | Массовая концентрация металла в рабочей пробе с добавкой $\bar{X}'$ , мкг/дм <sup>3</sup> | Результат контрольной процедуры $K_K$ , мкг/дм <sup>3</sup> | Норматив контроля погрешности $K$ , мкг/дм <sup>3</sup> |
|----------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Раб. Проба № 1 | Железо               |                                                                               |                                                                                           |                                                             |                                                         |
| Раб. Проба № 1 | Марганец             |                                                                               |                                                                                           |                                                             |                                                         |
| Раб. Проба № 1 | Хром                 |                                                                               |                                                                                           |                                                             |                                                         |

## Бібліографія

[1] M. Hoeng and P. Van Hoeyweghen. Direct determination of manganese in sea water by electrothermal atomic absorption spectrometry with deuterium background correction using a platform and platinum matrix modifier. Institute for Chemical Research, Ministry of Agriculture, Misaumlaan 5 – 1980, Tervuran, Belgium.

[2] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. - Л.: Гидрометеиздат, 1983 г.

[3] Standard operating procedures for trace metals determination, MESL, IAEA, Monaco, 1999

Ключевые слова: морская вода, массовая концентрация, металл, методика измерений, атомно-абсорбционная спектрометрия

---

### Лист регистрации изменений

| Номер<br>изме-<br>нения | Номер страницы  |                 |       |                     | Номер<br>документа<br>(ОРН) | Подпись | Дата                            |                                 |
|-------------------------|-----------------|-----------------|-------|---------------------|-----------------------------|---------|---------------------------------|---------------------------------|
|                         | изменен-<br>ной | заменен-<br>ной | новой | аннули-<br>рованной |                             |         | внесе-<br>ния<br>измене-<br>ния | введе-<br>ния<br>измене-<br>ния |
|                         |                 |                 |       |                     |                             |         |                                 |                                 |
|                         |                 |                 |       |                     |                             |         |                                 |                                 |
|                         |                 |                 |       |                     |                             |         |                                 |                                 |
|                         |                 |                 |       |                     |                             |         |                                 |                                 |
|                         |                 |                 |       |                     |                             |         |                                 |                                 |
|                         |                 |                 |       |                     |                             |         |                                 |                                 |
|                         |                 |                 |       |                     |                             |         |                                 |                                 |

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды  
(Росгидромет)

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение  
«ТАЙФУН»  
(ФГБУ «НПО «Тайфун»)

Россия, 249038, г. Обнинск Калужской обл., ул. Победы, 4  
телефон.: (48439) 71540, факс: (48439)40910, E-mail: post@typhoon.obninsk.ru

## СВИДЕТЕЛЬСТВО об аттестации методики (метода) измерений

№ 18.09.778/01.00305–2011/2013

Массовая концентрация растворенных форм железа, марганца и хрома в пробах морской воды. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии,

разработанная

Федеральным государственным бюджетным учреждением

«Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова»

(ФГБУ «ГОИН»), Крапоткинский пер., 6, г. Москва, 119034,

предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в

РД 52.10.778–2013 «Массовая концентрация растворенных форм железа, марганца и хрома в пробах морской воды. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии» (24 с.),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–2009 «Методики (методы) измерений»

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов экспериментальных исследований по разработке методики измерений.

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

Дата выдачи: 09.07.2013

Врио генерального директора



В.С. Косых

Приложение  
к свидетельству об аттестации  
методики (метода) измерений  
№ 18.09.778/01.00305—2011/2013

### Метрологические характеристики

**Результаты аттестации РД 52.10.778–2013 «Массовая концентрация растворенных форм железа, марганца и хрома в пробах морской воды. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии»,** соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в таблицах 1 и 2 (при принятой вероятности  $P=0,95$ ).

**Т а б л и ц а 1**–Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – повторяемости, воспроизводимости, точности

| Наименование компонента | Диапазон измерений, мкг/дм <sup>3</sup> | Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости)<br>$\sigma_r$ , мкг/дм <sup>3</sup> | Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости)<br>$\sigma_R$ , мкг/дм <sup>3</sup> | Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью $P=0,95$ )<br>$\pm \Delta$ , мкг/дм <sup>3</sup> |
|-------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Железо                  | От 2 до 40 включ.                       | $0,08 \cdot X$                                                                                                                                                                       | $0,11 \cdot X$                                                                                                                                                                        | $0,21 \cdot X$                                                                                                                                                                        |
| Хром                    | От 1 до 20 включ.                       | $0,09 \cdot X$                                                                                                                                                                       | $0,12 \cdot X$                                                                                                                                                                        | $0,24 \cdot X$                                                                                                                                                                        |
| Марганец                | От 1 до 20 включ.                       | $0,06 \cdot X$                                                                                                                                                                       | $0,09 \cdot X$                                                                                                                                                                        | $0,18 \cdot X$                                                                                                                                                                        |

\* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях

**Т а б л и ц а 2** Диапазон измерений, значения предела повторяемости и предела воспроизводимости приведены в таблице 2

| Наименование компонента | Диапазон измерений, мкг/дм <sup>3</sup> | Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений<br>$r$ , мкг/дм <sup>3</sup> | Предел воспроизводимости для двух результатов измерений<br>$R$ , мкг/дм <sup>3</sup> |
|-------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Железо                  | От 2 до 40 включ.                       | $0,22 \cdot X$                                                                                  | $0,31 \cdot X$                                                                       |
| Хром                    | От 1 до 20 включ.                       | $0,25 \cdot X$                                                                                  | $0,33 \cdot X$                                                                       |
| Марганец                | От 1 до 20 включ.                       | $0,17 \cdot X$                                                                                  | $0,25 \cdot X$                                                                       |

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику измерений РД 52.10.778 –2013.

Периодичность оперативного контроля и контроль стабильности результатов выполнения измерений устанавливают в Руководстве по качеству лаборатории.

Начальник ЦМТР



А.Ф. Ковалев

МП

### Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.10.778–2013 «Массовая концентрация растворенных форм железа, марганца и хрома в пробах морской воды. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии», соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в таблицах 1 и 2 (при принятой вероятности  $P=0,95$ ).

Т а б л и ц а 1–Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – повторяемости, воспроизводимости, точности

| Наименование компонента | Диапазон измерений, мкг/дм <sup>3</sup> | Показатель повторяемости<br>(среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости)<br>$\sigma_r$ , мкг/дм <sup>3</sup> | Показатель воспроизводимости*<br>(среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости)<br>$\sigma_R$ , мкг/дм <sup>3</sup> | Показатель точности<br>(границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью $P=0,95$ )<br>$\pm \Delta$ , мкг/дм <sup>3</sup> |
|-------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Железо                  | От 2 до 40 включ.                       | $0,08 \cdot X$                                                                                                                                                                          | $0,11 \cdot X$                                                                                                                                                                           | $0,21 \cdot X$                                                                                                                                                                           |
| Хром                    | От 1 до 20 включ.                       | $0,09 \cdot X$                                                                                                                                                                          | $0,12 \cdot X$                                                                                                                                                                           | $0,24 \cdot X$                                                                                                                                                                           |
| Марганец                | От 1 до 20 включ.                       | $0,06 \cdot X$                                                                                                                                                                          | $0,09 \cdot X$                                                                                                                                                                           | $0,18 \cdot X$                                                                                                                                                                           |

\* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях

Т а б л и ц а 2 Диапазон измерений, значения предела повторяемости и предела воспроизводимости приведены в таблице 2

| Наименование компонента | Диапазон измерений, мкг/дм <sup>3</sup> | Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений<br>$r$ , мкг/дм <sup>3</sup> | Предел воспроизводимости для двух результатов измерений<br>$R$ , мкг/дм <sup>3</sup> |
|-------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Железо                  | От 2 до 40 включ.                       | $0,22 \cdot X$                                                                                  | $0,31 \cdot X$                                                                       |
| Хром                    | От 1 до 20 включ.                       | $0,25 \cdot X$                                                                                  | $0,33 \cdot X$                                                                       |
| Марганец                | От 1 до 20 включ.                       | $0,17 \cdot X$                                                                                  | $0,25 \cdot X$                                                                       |

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику измерений РД 52.10.778 –2013.

Периодичность оперативного контроля и контроль стабильности результатов выполнения измерений устанавливают в Руководстве по качеству лаборатории.

Начальник ЦМТР



А.Ф. Ковалев

МП