



## Предисловие

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

2 РАЗРАБОТЧИК И.С. Матвеева, канд. хим. наук (руководитель и исполнитель разработки)

3 СОГЛАСОВАН

- с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 26.07.2021;

- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 27.04.2021

4 УТВЕРЖДЕН и ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 26.07.2021 № 246

5 АТТЕСТОВАНА ФГУП «ВНИИМС». Свидетельство об аттестации методики измерений от 23.12.2020 № 103-207/RA.RU 311787-2016/2020, регистрационный код по Федеральному реестру ФР.1.31.2020.38677

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации Росгидромета ФГБУ «НПО «Тайфун» 11.08.2021

ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА РД 52.10.910-2021

7 ВЗАМЕН РД 52.10.243-92 «Руководство по химическому анализу морских вод» в части раздела «Синтетические поверхностно-активные вещества (детергенты)», регламентирующего определение анионных СПАВ в пробах морских вод

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2028 год

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 7 лет

## Содержание

1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки.....	1
3 Требования к показателям точности измерений .....	4
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам.....	4
5 Метод измерений.....	7
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды.....	7
7 Требования к квалификации оператора.....	8
8 Требования к условиям измерений.....	8
9 Требования к отбору и хранению проб.....	9
10 Подготовка к выполнению измерений.....	9
11 Установление градуировочной характеристики.....	12
12 Порядок выполнения измерений.....	13
13 Вычисление результатов измерений.....	14
14 Оформление результатов измерений.....	15
15 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории.....	15
Библиография.....	18

## Введение

Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) входят в состав всех хозяйственно-бытовых и большинства промышленных сточных вод. Характеризуются низкой биологической разлагаемостью и в силу своей химической природы оказывают существенное отрицательное воздействие на водные объекты. Устойчивость СПАВ к биохимическому окислению является причиной накопления их в водных объектах, особенно в поверхностном микрослое, на взвеси и в донных отложениях, что, в свою очередь, приводит к снижению самоочищающей способности природных вод и создаёт опасность вторичного загрязнения водоёмов и водотоков.

Из анионных СПАВ наиболее распространены соли сернокислых эфиров (сульфаты) и соли сульфокислот (сульфонаты). Радикал R может быть алкильным, алкиларильным, алкилнафтильным, иметь двойные связи и функциональные группы.

По биохимической устойчивости, определяемой структурой молекул, СПАВ делят на мягкие, промежуточные, жесткие с различными константами скорости биохимического окисления. К числу наиболее легко окисляющихся СПАВ относятся первичные и вторичные алкилсульфаты нормального строения. С увеличением разветвления цепи скорость окисления понижается, и наиболее трудно разрушаются алкилбензолсульфонаты, приготовленные на основе тетрамеров пропилена.

# РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

---

## МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АНИОННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОБАХ МОРСКОЙ ВОДЫ

Методика измерений методом атомно-абсорбционной  
спектрометрии

в режиме электротермической атомизации

---

Дата введения – 2021–12–01

### 1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации анионных синтетических поверхностно-активных веществ (АСПАВ) в пробах морской воды (далее – проба) в диапазоне от 10 до 200 мкг/дм<sup>3</sup> методом атомно-абсорбционной спектрометрии в режиме электротермической атомизации.

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

### 2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на 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 12.4.009–83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021–75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

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

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

ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2184–2013 Кислота серная техническая. Технические условия

ГОСТ 3769–78 Аммоний серноокислый. Технические условия

ГОСТ 4165–78 Реактивы. Медь (II) серноокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4220–75 Калий двуххромовокислый. Технические условия

ГОСТ 5100–85 Сода кальцинированная техническая. Технические условия

ГОСТ 5556–81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 11125–84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14261–77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

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

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

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

ГОСТ 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

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

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

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

РМГ 61–2010 Государственная система обеспечения единства  
измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности  
методик количественного химического анализа. Методы оценки

РМГ 76–2014 Государственная система обеспечения единства  
измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного  
химического анализа

П р и м е ч а н и е – При пользовании настоящим руководящим документом  
целесообразно проверять действие ссылочных нормативных документов:

- стандартов – в информационной системе общего пользования – на  
официальном сайте федерального органа исполнительной власти в сфере  
стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному  
указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1  
января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого информационного  
указателя «Национальные стандарты» за текущий год;

- межгосударственных рекомендаций (РМГ) – по информационному указателю  
«Руководящие документы, рекомендации и правила», который опубликован по  
состоянию на 1 января текущего года;

Если ссылочный нормативный документ заменён (изменён), то при  
пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться  
заменённым (изменённым) нормативным документом. Если ссылочный

нормативный документ отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

### 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 регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и ее составляющих) результатов измерений для соответствующего диапазона измерений не превышает значений, приведенных в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Диапазон измерений массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ, $X$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости $P=0,95$ , $r$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Предел воспроизводимости $P=0,95$ , $R$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $P=0,95$ , $\pm \Delta$ , мкг/дм <sup>3</sup>
От 10,00 до 200,00 включ.	0,05·X	0,07·X	0,14·X	0,19·X	0,28·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 (ААС) с электротермической атомизацией и Зеемановским корректором фона (например,

спектрометр 280Z AA производителя «Agilent Technologies») со спектральной лампой с полым катодом для определения массовой концентрации меди и набором графитовых кювет без платформы; укомплектован встроенным программным обеспечением, позволяющим получать, обрабатывать и хранить результаты измерений, строить градуировочную зависимость, проводить диагностические тесты прибора;

- ГСО 7348–96 Стандартный образец состава раствора додецилсульфата натрия с массовой концентрацией  $10 \text{ мг/см}^3$  и относительной погрешностью аттестованного значения  $\pm 1 \%$  при  $P=0,95$ ;

- весы неавтоматического действия высокого класса точности с пределами допускаемой абсолютной погрешности  $\pm 0,05 \text{ г}$  по ГОСТ Р 53228;

- аквадистиллятор ДЭ-М по [1];

- комбинированная мембранная установка серии ДВС-М/1НА(18)-N для получения деионизированной воды с удельным сопротивлением не более  $18 \text{ МОм}\cdot\text{м/см}$  по [2];

- колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, вместимостью  $50 \text{ см}^3$  – 2 шт.,  $100 \text{ см}^3$  – 1 шт.,  $250 \text{ см}^3$  – 6 шт.,  $1000 \text{ см}^3$  – 2 шт. по ГОСТ 1770;

- цилиндры 2-го класса точности исполнения 4, вместимостью  $250 \text{ см}^3$  – 2 шт. по ГОСТ 1770;

- пипетки градуированные 2-го класса точности, исполнения 1, 2, вместимостью  $5,0 \text{ см}^3$  – 1 шт.,  $10 \text{ см}^3$  – 1 шт. по ГОСТ 29227;

- одноканальные пипетки переменного объема вместимостью от  $0,1$  до  $1,0 \text{ см}^3$  с погрешностью дозирования не более  $2 \%$  фирмы Эппендорф;

- стаканчики для взвешивания с крышками СВ-19/9 – 3 шт. по ГОСТ 25336;

- пробирки полипропиленовые градуированные с навинчивающимися крышками вместимостью 5 или 10 см<sup>3</sup> импортные;

- посуда стеклянная из темного и светлого стекла для хранения проб, градуировочных и вспомогательных растворов с завинчивающимися или притертыми пробками вместимостью от 50 до 500 см<sup>3</sup> ;

- воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 с притертыми пробками вместимостью 25 см<sup>3</sup> – 6 шт. и 500 см<sup>3</sup> – 6 шт по ГОСТ 25336;

- воронки лабораторные В-36-80 ХС – 6 шт. по ГОСТ 25336;

- фильтры обеззоленные по [3];

- вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556;

- электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919;

- холодильник бытовой;

- полиэтиленовые пакеты с застежкой.

**П р и м е ч а н и е** – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, имеющих аналогичные или лучшие метрологические и технические характеристики.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы:

- кислота азотная особой чистоты любой марки по ГОСТ 11125;

- кислота соляная особой чистоты любой марки по ГОСТ 14261;

- медь(II) сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165, х.ч.;

- этилендиамин по [4], ч.;

- хлороформ по [5], х.ч.;

- аммоний сернокислый по ГОСТ 3769, х.ч.;

- палладий азотнокислый 2-водный фирмы Merck;

- сода кальцинированная техническая по ГОСТ 5100;

- калий двухромовокислый по ГОСТ 4220, ч.;
- кислота серная техническая по ГОСТ 2184;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
- вода деионизированная с удельным сопротивлением не более 18 МОм·м/см.

П р и м е ч а н и е – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

## **5 Метод измерений**

Метод основан на образовании комплексного соединения АСПАВ с бис(этилендиаминатом) меди, экстракции его хлороформом с последующей реэкстракцией меди раствором азотной кислоты (аналитический раствор). Массовую концентрацию АСПАВ в аналитическом растворе измеряют по значению абсорбции меди в режиме электротермической атомизации. Методика предусматривает следующие этапы:

- образование комплексного соединения с бис(этилендиаминатом) меди;
- экстракция комплексного соединения хлороформом с последующей реэкстракцией меди раствором азотной кислоты;
- измерение значения абсорбции меди в реэкстракте;
- расчет массовой концентрации АСПАВ 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 [6].

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 Отработанный хлороформ необходимо сливать в отдельные склянки для передачи в организации, занимающихся утилизацией химических веществ [7]. Отработанные растворы кислот сливают в канализацию после многократного разбавления водопроводной водой 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 ААС и освоению методики, со стажем работы в лаборатории не менее 6 мес.

## **8 Требования к условиям измерений**

8.1 При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

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

8.2 В помещении, где проводится определение АСПАВ, не допускается использование порошкообразных синтетических моющих

средств. Запрещается использовать любые синтетические моющие средства для подготовки посуды, предназначенной для отбора проб и выполнения измерений.

## **9 Требования к отбору и хранению проб**

Место отбора, период отбора и хранение проб следует проводить в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 17.1.3.08 и ГОСТ 31861.

Пробы отбирают мерным цилиндром в герметично закупоривающиеся стеклянные бутылки вместимостью 250 см<sup>3</sup>, предварительно дважды промытые той же водой.

Анализ проб должен проводиться в течение суток после отбора, до анализа пробы хранят в холодильнике при температуре от 0 °С до 4 °С. Если нельзя провести измерения на ААС в день отбора, то выполняют предварительную обработку пробы до стадии реэкстракции включительно. Реэкстракты устойчивы в течение 3 мес.

## **10 Подготовка к выполнению измерений**

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

10.1.1 Для работы и хранения проб должна использоваться посуда из стекла.

10.1.2 Посуду следует готовить следующим образом:

- тщательно вымыть водопроводной водой с кальцинированной содой;
- обработать хромовой смесью;
- тщательно вымыть водопроводной водой;
- от трех до четырех раз ополоснуть дистиллированной водой;
- высушить и поместить в пакеты с застежкой.

## **10.2 Приготовление растворов и реактивов**

### **10.2.1 Хромовая смесь**

Растворяют 10,0 г калия двуххромовокислого в 100 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты при слабом нагревании. Хромовую смесь используют для чистки посуды.

### **10.2.2 Раствор сернокислой бис(этилендиамин) меди**

Растворяют 62,8 г сернокислой меди (II) 5-водной, 49,6 г сернокислого аммония и 45,1 г (или 50 см<sup>3</sup>) этилендиамина в деионизированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup>. Доводят объем раствора до метки деионизированной водой. Срок хранения раствора в холодильнике – 6 мес.

### **10.2.3 Раствор азотной кислоты 0,1 моль/дм<sup>3</sup>**

Раствор готовят путем разбавления 6,7 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты в деионизированной воде объемом 1000 см<sup>3</sup>. Срок хранения раствора – 6 мес.

### **10.2.4 Приготовление раствора модификатора матрицы**

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

а) для приготовления 1 %-ного раствора, устойчивого к длительному хранению в холодильнике, 1,0 г палладия азотнокислого растворяют в небольшом количестве «царской водки» (от 2 до 3 см<sup>3</sup>) при нагревании на электроплитке, после чего доводят объем до 100 см<sup>3</sup> деионизированной водой;

б) для приготовления 0,2 %-ного раствора полученный раствор разбавляют в 5 раз деионизированной водой. Срок хранения в холодильнике – 6 мес.

### **10.2.5 «Царская водка»**

«Царскую водку» готовят путем смешивания 1 объемной части азотной и 3 объемных частей соляной кислот. Готовят «царскую водку» непосредственно перед использованием.

### 10.3 Приготовление градуировочных растворов

10.3.1 Для приготовления промежуточного рабочего раствора отбирают с помощью пипетки Эппендорфа 0,1 см<sup>3</sup> основного стандартного раствора (ГСО раствора додецилсульфата натрия), переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и растворяют в деионизированной воде, доводя объем до метки. Массовая концентрация АСПАВ в растворе составляет 20 мкг/см<sup>3</sup>. Раствор готовят непосредственно перед использованием.

10.3.2 Рабочие градуировочные растворы готовят в соответствии с таблицей 2. Для получения градуировочного раствора заданной массовой концентрации необходимый объем аликвоты промежуточного рабочего раствора помещают с помощью дозатора в колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки деионизированной водой.

Рабочие градуировочные растворы каждой концентрации готовят параллельно 2 раза.

Т а б л и ц а 2

Массовая концентрация АСПАВ в промежуточном рабочем растворе, мкг/см <sup>3</sup>	Вместимость колбы, см <sup>3</sup>	Объем аликвоты промежуточного рабочего раствора, см <sup>3</sup>	Массовая концентрация АСПАВ в рабочем градуировочном растворе, мкг/дм <sup>3</sup>
20	250	0,125	10
20	250	0,250	20
20	250	1,000	80
20	250	1,500	120
20	250	2,500	200

### 10.4 Подготовка ААС к работе

Включение, настройку ААС, юстировку ламп и графитового атомизатора производят согласно руководству по эксплуатации.

Условия измерений приведены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Длина волны, нм	Ширина щели, нм	Модификатор матрицы	Температура озоления, °С	Температура атомизации, °С
324,8	0,5	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1100	2400

## 11 Установление градуировочной характеристики

11.1 Установление градуировочной характеристики следует проводить перед каждой серией измерений массовой концентрации АСПАВ в пробе.

11.2 Каждый градуировочный раствор переносят последовательно в делительную воронку вместимостью 500 см<sup>3</sup> и проводят измерения в соответствии с разделом 12.

11.3 Градуировку ААС проводят, измеряя величину абсорбции меди в реактрате в порядке возрастания массовых концентраций. Измерения каждого реактрата выполняют относительно холостой пробы. За результат измерений массовой концентрации меди принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, если расхождение между измерениями не превышает 10 %. В противном случае установку градуировочной характеристики повторяют.

11.4 Градуировочную характеристику строят в координатах: атомная абсорбция меди  $A$  — массовая концентрация АСПАВ в растворе  $C$ . За величину сигнала абсорбции принимают либо высоту, либо площадь получаемого пика. Выбор оптимального режима измерений производится оператором для каждого конкретного случая таким образом, чтобы получать линейную градуировочную характеристику.

11.5 Для подготовки холостой пробы  $250 \text{ см}^3$  деионизированной воды проводят через все стадии анализа в соответствии с разделом 12.

11.6 Для контроля стабильности градуировочной характеристики через 20 рабочих проб измеряют абсорбцию градуировочного раствора со средней или максимальной массовой концентрацией меди. Измерения проводят дважды и усредняют. Если полученный результат отличается от величины, полученной при градуировке, более чем на 10 %, проводят повторную градуировку.

## 12 Порядок выполнения измерений

12.1 Пробу энергично встряхивают и переносят в делительную воронку вместимостью  $500 \text{ см}^3$ , добавляют  $10 \text{ см}^3$  раствора сернистой бис(этилендиамин) меди, после перемешивания  $10 \text{ см}^3$  хлороформа и экстрагируют в течение 2 мин. После полного разделения слоев (через 10 мин) хлороформенный экстракт сливают в бюкс через коническую воронку с комочком ваты, смоченной в хлороформе, тщательно отделяя его от верхнего водного слоя. Отбирают градуированной пипеткой  $8 \text{ см}^3$  экстракта, переносят в делительную воронку вместимостью  $25 \text{ см}^3$ , добавляют  $5 \text{ см}^3$  раствора азотной кислоты с молярной концентрацией  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  и встряхивают в течение 2 мин для реэкстракции меди. После разделения слоев (через 10 мин) нижний органический слой отбрасывают, а верхний водный собирают в полипропиленовую пробирку вместимостью 5 или  $10 \text{ см}^3$  с навинчивающейся крышкой. Массовая концентрация меди в реэкстракте соответствует массовой концентрации АСПАВ в пробе.

12.2 Аликвоты реэкстракта и раствора модификатора вводят в графитовую кювету и атоминируют в соответствии с руководством по эксплуатации ААС. Выбор объема аликвоты в диапазоне от 10 до  $50 \text{ мм}^3$  производится оператором в зависимости от ожидаемой величины

аналитического сигнала. Объем раствора модификатора обычно составляет от 4 до 6 мм<sup>3</sup> на каждые 20 мм<sup>3</sup> аликвоты пробы.

12.3 Цикл атомизации и измерение аналитического сигнала в анализируемой пробе проводят не менее двух раз.

12.4 Если измеренная массовая концентрация АСПАВ превышает максимальную массовую концентрацию на установленной градуировочной характеристике, пробу (реэкстракт) разбавляют раствором азотной кислоты 0,1 моль/дм<sup>3</sup> и повторяют измерения. Разбавление выполняют таким образом, чтобы сигнал от разбавленного раствора соответствовал приблизительно середине градуировочной характеристики.

### 13 Вычисление результатов измерений

13.1 Если используемый ААС не предусматривает автоматического расчета массовой концентрации АСПАВ в пробе, то массовую концентрацию АСПАВ в пробе морской воды  $X$ , мкг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(\bar{C} - \bar{C}_x) \cdot F \cdot V}{V_1}, \quad (1)$$

где  $\bar{C}$  – значение среднего арифметического двух результатов параллельных измерений массовой концентрации АСПАВ в реэкстракте рабочей пробы, мкг/дм<sup>3</sup>;

$\bar{C}_x$  – значение среднего арифметического двух результатов параллельных измерений массовой концентрации АСПАВ в растворе холостой пробы, мкг/дм<sup>3</sup>;

$F$  – коэффициент разбавления реэкстракта ( $F=1$ , если разбавление не применялось);

$V$  – объем реэкстракта, дм<sup>3</sup>;

$V_1$  – объем исходной пробы, дм<sup>3</sup>.

13.2 За результат измерений массовой концентрации АСПАВ

в пробе принимают среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, если выполняется условие приемлемости:

$$|X_1 - X_2| \leq r, \quad (2)$$

где  $X_1$ ,  $X_2$  – значения двух результатов параллельных определений массовой концентрации АСПАВ в пробе, мкг/дм<sup>3</sup>;

$r$  – предел повторяемости, значение которого приведено в таблице 1, мкг/дм<sup>3</sup>.

Если условие (2) не выполняется, то проводят повторные измерения и проверку приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2).

## 14 Оформление результатов измерений

Результат измерений представляют в виде

$$X \pm \Delta, \quad (3)$$

где  $X$  – массовая концентрация АСПАВ в пробе морской воды, мкг/дм<sup>3</sup>;

$\pm \Delta$  – границы абсолютной погрешности измерений при  $P=0,95$  (см. таблицу 1), мкг/дм<sup>3</sup>.

В случае, если массовая концентрация АСПАВ ниже границы диапазона измерений, указанного в таблице 1, производят следующую запись: «Массовая концентрация АСПАВ менее 10 мкг/дм<sup>3</sup>».

Числовое значение окончательного результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и числовое значение границ, в которых находится абсолютная погрешность измерений.

## 15 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

15.1 Расхождение между результатами двух единичных измерений,

выполненных в условиях повторяемости (ГОСТ Р ИСО 5725-1, пункт 3.14) при  $P=0,95$  не должно превышать значения предела повторяемости  $r$ , приведенного в таблице 1.

Если абсолютная величина разности превышает значение предела повторяемости  $r$ , то выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями методики.

15.2 Расхождение между результатами двух единичных измерений, выполненных в условиях воспроизводимости в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1 (пункт 3.18) при  $P=0,95$  не должно превышать значения предела воспроизводимости  $R$ , приведенного в таблице 1.

При превышении предела воспроизводимости, необходимо выяснить, обусловлено ли расхождение в результатах различием в испытуемых пробах: пробы должны быть идентичными при их рассылке в лаборатории (или анализе в одной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности) оставаться идентичными во время транспортирования и на протяжении любых интервалов времени, которые могут предшествовать периоду фактического выполнения измерений. Для проверки прецизионности в условиях повторяемости каждая из лабораторий должна следовать процедурам, изложенным в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2).

15.3 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  $K_k$ ,  $\text{мкг/дм}^3$ , рассчитывают по формуле

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

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

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

$Q$  – 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 абсолютной погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, соответствующее массовой концентрации АСПАВ в пробе с добавкой, мкг/дм<sup>3</sup>;

$\Delta_{лX}$  – значение абсолютной погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, соответствующее массовой концентрации АСПАВ 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.

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

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

## Библиография

- [1] Технические условия  
9452-001-23159878–2013      Аквадистилляторы электрические  
ДЭ-М
- [2] Технические условия  
4859–001–46824383–97      Установки серии ДВС-М для  
получения деионизированной воды
- [3] Технические условия  
6–09–1678–86      Фильтры обеззоленные (белая,  
красная, синяя ленты)
- [4] Технические условия  
6-09–10-645–77      Этилендиамин ч.
- [5] Технические условия  
2631-026-78119972–2010      Хлороформ ч., х.ч., ч.д.а.
- [6] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. - Л.: Гидрометеиздат, 1983
- [7] ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения)

---

Ключевые слова: морская вода, массовая концентрация, анионные синтетические поверхностно-активные вещества, методика измерений, атомно-абсорбционная спектрометрия

---



Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии  
(Росстандарт)

**ИРСТИВНИИМС**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы»  
Регистрационный номер в реестре аккредитованных лиц № RA.RU.311787

## СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 103-207/RA.RU311787-2016/2020

Методика измерений массовой концентрации анионных синтетических поверхностно-  
наименование измеряемой величины

активных веществ в пробах морской воды методом атомно-абсорбционной  
спектрометрии в режиме электротермической атомизации,  
объект, метод

разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением

«Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова» (ФГБУ «ГОИН»)  
(119034, г. Москва, Кропоткинский пер., д. 6)

и регламентированная в документе: «Массовая концентрация анионных синтетических  
поверхностно-активных веществ в пробах морской воды. Методика измерений методом  
атомно-абсорбционной спектрометрии в режиме электротермической атомизации»,

утвержденном в 2020 г. и содержащем 19 стр.,

обозначение и наименование документа

аттестована в соответствии с приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 «Об  
утверждении Порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений,  
референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения»,  
ГОСТ Р 8.563-2009 «ГСИ. Методики (методы) измерений»

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке методики измерений,  
исследований методики измерений

теоретическое или экспериментальное исследование методики измерений, др. виды работ

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует  
предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными  
метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне настоящего  
свидетельства.



Первый заместитель директора по науке

Ф.В. Бульгин

Зам. начальника отдела 103

Е.В. Церех

«23» декабря 2020 г.

000105

### Результаты метрологической аттестации

#### 1. Значения приписанных характеристик погрешности

Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости, пределов повторяемости и воспроизводимости и точности методики измерений представлены в таблице.

Таблица – Метрологические характеристики методики измерений

Диапазон измерений массовой концентрации анионных синтетических поверхностно-активных веществ, $X$ , $\text{мкг/дм}^3$	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , $\text{мкг/дм}^3$	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , $\text{мкг/дм}^3$	Предел повторяемости $P=0,95$ , $r$ , $\text{мкг/дм}^3$	Предел воспроизводимости $P=0,95$ , $R$ , $\text{мкг/дм}^3$	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $P=0,95$ , $\pm \Delta$ , $\text{мкг/дм}^3$
От 10,00 до 200,00 включ.	$0,05 \cdot X$	$0,07 \cdot X$	$0,14 \cdot X$	$0,19 \cdot X$	$0,28 \cdot X$

#### 2. Контроль точности результатов измерений

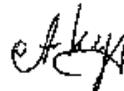
Контроль точности результатов измерений осуществляется в соответствии с разделом 15 методики измерений «Массовая концентрация анионных синтетических поверхностно-активных веществ в пробах морской воды. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии в режиме электротермической атомизации».

Зам. начальника отдела 103

Научный сотрудник



Е.В. Церех



А.С. Кузнецова