
МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

	РД
РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ	52.10.911-
	2021

МАССОВАЯ ДОЛЯ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ ГИДРОБИОНТОВ
Методика измерений методом атомно-абсорбционной
спектрометрии в режиме электротермической атомизации

Москва

2021

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 № 103-208/RA.RU 311787-2016/2020, регистрационный код по Федеральному реестру ФР.1.31.2020.38676

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

ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА РД 52.10.911-2021

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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	6
5 Метод измерений	9
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды	10
7 Требования к квалификации оператора	10
8 Требования к условиям измерений Ошибка! Закладка не определена.	
9 Требования к отбору и хранению проб	11
10 Подготовка к выполнению измерений.....	12
11 Установление градуировочной характеристики	16
12 Разложение (минерализация) проб.....	19
13 Порядок выполнения измерений.....	19
14 Вычисление и оформление результатов измерений	20
15 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории.....	22
Приложение А (рекомендуемое) Определение влажности пробы.....	24
Приложение Б (рекомендуемое) Форма представления результатов измерений массовой доли металлов.....	25
Приложение В (рекомендуемое) Форма представления результатов контроля погрешности с использованием образцов для контроля	26
Библиография	27

Введение

Среди разнообразных загрязняющих веществ металлы и их соединения широко распространены в природной среде. В отличие от большинства других веществ антропогенного происхождения, они не разрушаются, находясь в природной среде, а только переходят из одного ее компонента в другой, сохраняя свою токсичность [1]*. Известно, что морские водоросли и бентосные организмы обладают высокой кумулятивной способностью относительно элементов, находящихся в среде обитания [2]*, [3]*. Это свойство различных представителей гидробионтов позволяет успешно использовать их в качестве чувствительных индикаторов загрязнения водных объектов. Количественная оценка содержания металлов в пробах гидробионтов позволяет получать наиболее полную и достоверную информацию об экологическом состоянии различных акваторий, особенно прибрежных.

Разработка настоящего руководящего документа обусловлена необходимостью усовершенствования и дополнения системы экологического мониторинга загрязнения окружающей среды.

В основу методики измерений положен метод атомно-абсорбционной спектроскопии в режиме электротермической атомизации с предварительной минерализацией проб в микроволновой печи.

* Полные сведения об источниках приведены в разделе «Библиография»

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ ДОЛЯ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ ГИДРОБИОНТОВ

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 доли металлов (алюминия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, мышьяка, никеля, свинца, хрома и цинка) в пробах гидробионтов (далее – пробы), 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 нормативные 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 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 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

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

ГОСТ 3771–74 Реактивы. Аммоний фосфорно-кислый однозамещенный. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7636–85 Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа

ГОСТ 9147–80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 11088–75 Реактивы. Магний нитрат 6-водный. 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 23932–90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия

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

ГОСТ 28311–89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 29169–91 (ИСО 648-77) Посуда лабораторная стеклянная.
Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227–91 (ИСО 835-1-81). Посуда лабораторная стеклянная.
Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб.

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

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

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 методикой условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и ее составляющих) результатов измерений с вероятностью 0,95 для соответствующего диапазона измерений не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

При анализе проб с массовой долей металла, превышающей верхний предел, указанный в таблице 1, необходимо проводить разбавление минерализованной пробы азотной кислотой с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³.

Т а б л и ц а 1

Наименование металла	Диапазон Измерений массовой доли металла, X , мил ⁻¹ (мг/кг)	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , мил ⁻¹ (мг/кг)	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , мил ⁻¹ (мг/кг)	Предел повторяемости $P=0,95$, r , мил ⁻¹ (мг/кг)	Предел воспроизводимости $P=0,95$, R , мил ⁻¹ (мг/кг)	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $P=0,95$, $\pm \Delta$, мил ⁻¹ (мг/кг)
1	2	3	4	5	6	7
Алюминий	От 2,00 до 1000,00 включ.	$0,03 \cdot X$	$0,05 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,14 \cdot X$	$0,30 \cdot X$
Мышьяк	От 1,00 до 30,00 включ.	$0,04 \cdot X$	$0,07 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,19 \cdot X$	$0,29 \cdot X$
Кадмий	От 0,05 до 1,50 включ.	$0,04 \cdot X$	$0,06 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,16 \cdot X$	$0,31 \cdot X$
Кобальт	От 0,40 до 5,00 включ.	$0,03 \cdot X$	$0,05 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,14 \cdot X$	$0,31 \cdot X$
Хром	От 0,20 до 30,00 включ.	$0,04 \cdot X$	$0,07 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,19 \cdot X$	$0,31 \cdot X$
Медь	От 1,00 до 80,00 включ.	$0,03 \cdot X$	$0,06 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,16 \cdot X$	$0,24 \cdot X$
Железо	От 20,00 до 1000,00 включ.	$0,03 \cdot X$	$0,05 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,14 \cdot X$	$0,21 \cdot X$
Марганец	От 0,20 до 400,00 включ.	$0,04 \cdot X$	$0,07 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,19 \cdot X$	$0,28 \cdot X$
Никель	От 0,50 до 40,00 включ.	$0,04 \cdot X$	$0,07 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,19 \cdot X$	$0,30 \cdot X$
Свинец	От 0,50 до 30,00 включ.	$0,04 \cdot X$	$0,07 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,19 \cdot X$	$0,30 \cdot X$
Цинк	От 20,00 до 800,00 включ.	$0,03 \cdot X$	$0,07 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,19 \cdot X$	$0,32 \cdot X$

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

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- атомно-абсорбционный спектрометр (далее – ААС) с электротермической атомизацией и Зеемановским корректором фона (например, спектрометр 280Z AA производителя «Agilent Technologies») с набором графитовых кювет без платформы и с платформой, и комплектом спектральных ламп с полым катодом для определения массовой концентрации алюминия, мышьяка, кадмия, кобальта, хрома, меди, железа, марганца, никеля, свинца, цинка; укомплектован встроенным программным обеспечением, позволяющим получать, обрабатывать и хранить результаты измерений, строить градуировочную зависимость, проводить диагностические тесты прибора;

- государственный стандартный образец (далее – ГСО) 7854-2000 Стандартный образец состава раствора ионов алюминия с массовой концентрацией ионов алюминия $1,00 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения $\pm 1 \%$ при $P=0,95$;

- ГСО 7264-96 Стандартный образец состава раствора ионов мышьяка с массовой концентрацией ионов мышьяка $1,00 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения $\pm 1 \%$ при $P=0,95$;

- ГСО 7773-2000 Стандартный образец состава раствора ионов кадмия с массовой концентрацией ионов кадмия $1,00 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения $\pm 1 \%$ при $P=0,95$;

- ГСО 7784-2000 Стандартный образец состава раствора ионов кобальта с массовой концентрацией ионов кобальта $1,00 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения $\pm 1 \%$ при $P=0,95$;

- ГСО 7834-2000 Стандартный образец состава раствора ионов хрома с массовой концентрацией ионов хрома $1,00 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения $\pm 1 \%$ при $P=0,95$;
- ГСО 8205-2002 Стандартный образец состава раствора ионов меди с массовой концентрацией ионов меди $1,00 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения $\pm 1 \%$ при $P=0,95$;
- ГСО 7254-96 Стандартный образец состава раствора ионов железа с массовой концентрацией ионов железа $1,00 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения $\pm 1 \%$ при $P=0,95$;
- ГСО 7266-96 Стандартный образец состава раствора ионов марганца с массовой концентрацией ионов марганца $1,00 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения $\pm 1 \%$ при $P=0,95$;
- ГСО 7785-2000 Стандартный образец состава раствора ионов никеля с массовой концентрацией ионов никеля $1,00 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения $\pm 1 \%$ при $P=0,95$;
- ГСО 7877-2000 Стандартный образец состава раствора ионов свинца с массовой концентрацией ионов свинца $1,00 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения $\pm 1 \%$ при $P=0,95$;
- ГСО 7256-96 Стандартный образец состава раствора ионов цинка с массовой концентрацией ионов цинка $1,00 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью аттестованного значения $\pm 1 \%$ при $P=0,95$;
- сертифицированные референс-образцы, например, IAEA-436 (рыба), IAEA-461 (моллюск), IAEA-140 (фукус);
- весы неавтоматического действия по ГОСТ Р 53228, специального и высокого класса точности с пределами допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,001 \text{ г}$; $\pm 0,05 \text{ г}$, соответственно;
- холодильник бытовой, обеспечивающий температурные режимы от минус $18 \text{ }^\circ\text{C}$ до $4 \text{ }^\circ\text{C}$;
- аквадистиллятор ДЭ-М по [4];

- комбинированная мембранная установка серии ДВС-М/1НА(18)-N для получения деионизированной воды по [5];
- микроволновая печь для минерализации проб импортная, например, MDS-2000, с набором тефлоновых или полипропиленовых стаканов (бомб) объемом 50 см³;
- электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919;
- колбы мерные 2-го класса точности, вместимостью 25 см³ – 5 шт.; 50 см³ – 5 шт.; 100 см³ – 5 шт.; 1000 см³ – 2 шт. по ГОСТ 1770;
- одноканальные пипетки переменного объема, вместимостью от 10 до 100 мм³ – 1 шт. и от 0,1 до 1,0 см³ – 1 шт. с погрешностью дозирования $\pm 2 \%$ фирмы Эппендорф;
- полипропиленовые наконечники к пипеткам Эппендорф вместимостью от 10 до 100 мм³ и от 0,1 до 1,0 см³;
- дозатор медицинский лабораторный переменного объема с наконечниками от 1 до 5 см³ – 1 шт. по ГОСТ 28311;
- пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 1а, вместимостью 10 см³ – 1 шт. , 25 см³ – 1 шт. по ГОСТ 29169;
- пипетка градуированная 2-го класса точности, исполнения 1, вместимостью 25 см³ – 1 шт. по ГОСТ 29227;
- пробирки типа П4, номинальной вместимостью 10 см³, с взаимозаменяемым конусом 14/23 – 25 шт. по ГОСТ 25336;
- пробирки полипропиленовые градуированные с навинчивающимися крышками вместимостью 50 см³ импортные – 25 шт;
- полиэтиленовые пакеты с застежкой;
- флаконы и пробирки цилиндрические полиэтиленовые с навинчивающимися крышками для хранения проб и реактивов вместимостью 50 см³ – 25 шт., 250 см³ – 10 шт. по [6];

- ступка № 4 с наибольшим наружным диаметром 110 мм и пестик по ГОСТ 9147;

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, имеющих аналогичные или лучшие метрологические характеристики, чем у приведенных в 4.1.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

- кислота азотная любой марки по ГОСТ 11125, ос. ч.;
- кислота соляная любой марки по ГОСТ 14261, ос. ч.;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
- вода деионизированная с удельным сопротивлением не более 18 МОм·м/см;
- аммоний фосфорнокислый однозамещенный, по ГОСТ 3771, х.ч.;
- магний азотнокислый 6-водный по ГОСТ 11088, ч.д.а.;
- палладий азотнокислый 2-водный фирмы Merck;
- аргон газообразный высокой чистоты по [7].

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

5 Метод измерений

Измерение массовой доли 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:

- перевод металла в раствор путем полного разложения (минерализации) проб азотной кислотой;

- измерение массовой концентрации металла в растворе минерализованной пробы методом атомной абсорбции в электротермическом режиме;
- расчет массовой доли металла в пробе.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой доли металла следует соблюдать требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007 и правилами [8].

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 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

При выполнении измерений в лаборатории должны быть

соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С22±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±10;
- частота переменного тока, Гц 50±1.

9 Требования к отбору и хранению проб

Отбор проб выполняют в соответствии с требованиями, изложенными в ГОСТ 31861. Для отбора проб бентоса используют дночерпатели, скребки, драги или тралы различной конструкции. Скребки применяют на мелководных участках водоема, драги - как на мелководных, так и на глубоких участках. Рыбы могут быть собраны активно и пассивно в зависимости от места распространения и цели отбора проб. Сети для активной ловли рыбы (кошельковый невод или траловая сеть) применяют в воде, свободной от заграждений. Сети для пассивной ловли рыбы (крючки, траловые сети или рыболовные сети и другие ловушки) применяют там, где встречаются заграждения. Пробы водорослей отбирают вручную или с помощью драги.

Первичную подготовку пробы рыбы или беспозвоночных выполняют в соответствии с ГОСТ 7636 (раздел 2). Не обрабатываемые сразу пробы хранят в застегивающихся полиэтиленовых пакетах или тефлоновых емкостях с плотно закрывающейся крышкой в морозильной камере холодильника при температуре минус 18 °С. Перед анализом пробу вымораживают или высушивают на воздухе, избегая попадания солнечных лучей, до воздушно-сухого состояния. Пробу тщательно перемешивают, отбирают навеску массой от 10,0 до 30,0 г и растирают ее в ступке. В пробах, высушенных на воздухе, необходимо определить

содержание влаги в отдельно взятой навеске массой от 3,0 до 5,0 г, как указано в приложении А.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Подготовка посуды для отбора, приготовления и хранения проб и рабочих растворов

Посуду для отбора и хранения проб и рабочих растворов следует готовить следующим образом:

- тщательно вымыть водопроводной водой с моющими средствами;
- промыть водопроводной водой;
- замочить на срок от 1 до 3 сут в разбавленной в соотношении 1:10 азотной кислоте в пластиковом контейнере;
- тщательно вымыть водопроводной водой;
- от трех до четырех раз ополоснуть дистиллированной водой;
- просушить на воздухе;
- поместить в застегивающиеся полиэтиленовые пакеты.

10.2 Приготовление растворов и реактивов

10.2.1 Раствор азотной кислоты в соотношении 1:10

Раствор готовят путем смешивания одной части концентрированной азотной кислоты и десяти частей деионизированной воды. Срок хранения – 6 мес.

10.2.2 Раствор азотной кислоты 0,1 моль/дм³

Раствор готовят путем разбавления 6,7 см³ концентрированной азотной кислоты до 1000 см³ деионизированной водой. Срок хранения – 6 мес.

10.2.3 «Царская водка»

«Царскую водку» готовят путем смешивания одной части азотной

и трех частей соляной кислот. Используют «царскую водку» в день приготовления.

10.3 Приготовление градуировочных растворов

10.3.1 Для приготовления рабочих и промежуточных градуировочных растворов следует руководствоваться таблицами 2–4.

Рабочий градуировочный раствор с максимальной концентрацией для измерения массовой концентрации алюминия (Al), мышьяка (As), кадмия (Cd), кобальта (Co), хрома (Cr), меди (Cu), марганца (Mn), никеля (Ni), свинца (Pb) получают из общего (смешанного) промежуточного градуировочного раствора, приготовленного в колбе на 100 см³.

Т а б л и ц а 2

Определяемый металл	Массовые концентрации в градуировочных растворах, мкг/дм ³
Алюминий	5, 10, 20, 40
Алюминий	20, 50, 100, 200
Мышьяк	5, 10, 20, 40
Кадмий	0,1; 0,2; 0,5; 1,0
Кобальт	5, 10, 20, 40
Хром	2, 5, 10, 20
Медь	5, 10, 20, 40
Железо	20, 50, 100, 200
Марганец	5, 10, 20, 40
Марганец	20, 50, 100, 200
Никель	5, 10, 20, 40
Свинец	5, 10, 20, 40
Цинк	50, 100, 200, 400
П р и м е ч а н и е – Выбор концентраций алюминия и марганца производится оператором в зависимости от ожидаемых концентраций в пробе.	

Т а б л и ц а 3

Массовая концентрация основного градуировочного раствора, мг/дм ³ (мкг/см ³)	Вместимость колбы, см ³	Объем аликвоты основного градуировочного раствора, см ³	Массовая концентрация промежуточного (для вместимости колбы 100 см ³) и рабочего (для вместимости колбы 500 см ³) градуировочных растворов, мг/дм ³ (мкг/см ³)
1000	100	0,1	1,0
1000	100	2,0	20,0
1000	100	4,0	40,0
1000	500	0,1	0,2
1000	500	0,2	0,4

Т а б л и ц а 4

Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора № 4 с максимальной концентрацией, мкг/дм ³	Вместимость колбы, см ³	Объем аликвоты рабочего градуировочного раствора № 4, см ³	Рабочие градуировочные растворы	Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора (№ 1, № 2, № 3), мкг/дм ³
1,0	50	5,0	№ 1	0,10
1,0	50	12,5	№ 2	0,25
1,0	50	25,0	№ 3	0,50
20,0	50	5,0	№ 1	2,00
20,0	50	12,5	№ 2	5,00
20,0	50	25,0	№ 3	10,00
40,0	50	5,0	№ 1	4,00
40,0	50	12,5	№ 2	10,00
40,0	50	25,0	№ 3	20,00
200,0	50	5,0	№ 1	20,00
200,0	50	12,5	№ 2	50,00
200,0	50	25,0	№ 3	100,00
400,0	50	5,0	№ 1	40,00
400,0	50	12,5	№ 2	100,00
400,0	50	25,0	№ 3	200,00

Если используемое средство измерений предусматривает автоматическое разбавление градуировочного раствора с максимальной концентрацией при построении графика, то для получения этого раствора следует 50 мм³ промежуточного раствора довести раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ до 50 см³. При

отсутствии такой возможности для получения необходимого ряда градуировочных растворов (№ 1, № 2, № 3) необходимо выполнить соответствующие разбавления раствора с максимальной концентрацией (№ 4) в соответствии с таблицей 5. Рабочие градуировочные растворы следует готовить в день их использования.

Смешанный рабочий стандартный раствор для измерения (ожидаемо большей) массовой концентрации алюминия, железа, марганца, цинка готовят в соответствии с таблицей 3 в колбе вместимостью 500 см³ из основных стандартных растворов, минуя промежуточный, доводя объем до метки раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³. Срок хранения раствора 6 мес.

Для отбора аликвот растворов используют пипетки градуированные, разного типа в зависимости от отбираемых объемов.

10.3.2 В качестве нулевого раствора используют раствор азотной кислоты 0,1 моль/дм³.

10.4 Приготовление растворов модификаторов матрицы

10.4.1 Раствор магния азотнокислого 1 %-ного готовят растворением 1,0 г магния азотнокислого в деионизированной воде с доведением объема до 100 см³;

10.4.2 Раствор аммония фосфорнокислого 5 %-ного готовят растворением 5,0 г аммония фосфорнокислого в деионизированной воде с доведением объема до 100 см³;

10.4.3 Раствор палладия азотнокислого 0,2 %-ного готовят в два 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 см³) при нагревании на электроплитке, после чего доводят объем до 100 см³ деионизированной водой;

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

Срок хранения при температуре 4 °С не более 6 мес.

10.5 Подготовка ААС

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

11 Установление градуировочной характеристики

Установление градуировочной характеристики следует проводить перед каждой серией измерений массовой концентрации металла, а также после замены графитовой кюветы в следующей последовательности:

- проводят атомизацию раствора азотной кислоты 0,1 моль/дм³ с добавкой или без добавки модификатора матрицы в соответствии с таблицей 5;

- выбирают 4 градуировочных раствора (1, 2, 3 и 4-й) с таким расчетом, чтобы диапазон массовых концентраций металла в них охватывал ожидаемый диапазон массовых концентраций в анализируемых пробах;

- градуировку ААС проводят, измеряя величины абсорбции градуировочных растворов в порядке возрастания массовых концентраций металлов;

- измерения абсорбции каждого градуировочного раствора следует проводить не менее двух раз и усреднять. Расхождение между измерениями не должно превышать 10 %, в противном случае установку градуировочной характеристики повторяют;

- градуировочные характеристики для каждого металла строят графически в координатах: «атомная абсорбция A – массовая концентрация металла в растворе C ». За величину сигнала абсорбции

принимают либо высоту, либо площадь получаемого пика. Выбор оптимального режима измерений производится оператором для каждого конкретного металла в соответствии с таблицей 5.

Таблица 5

Наименование металла	Длина волны, нм	Ширина щели, нм	Тип кюветы с пиролитическим покрытием	Модификатор матрицы	Температура озонения, °C	Температура атомизации, °C	Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора, мкг/дм ³			
							1-го	2-го	3-го	4-го
Алюминий*	396,2	0,5	б/пл.	Mg(NO ₃) ₂	1700	2550	5	10	20	40
Алюминий	256,8	0,5	б/пл.	Mg(NO ₃) ₂	1700	2550	20	50	100	200
Кадмий	228,8	0,5	с/пл.	NH ₄ H ₂ PO ₄ +Mg(NO ₃) ₂ + Pd(NO ₃) ₂	850	2000	0,10	0,25	0,50	1,00
Кобальт	242,5	0,2	б/пл.	Mg(NO ₃) ₂ +Pd(NO ₃) ₂	1100	2500	5	10	20	40
Мышьяк	193,7	1,0	с/пл.	Pd(NO ₃) ₂	1500	2500	5	10	20	40
Хром	357,9	0,2	б/пл.	Mg(NO ₃) ₂	1650	2550	2	5	10	20
Медь	324,8	0,5	б/пл.	Pd(NO ₃) ₂	1100	2400	5	10	20	40
Марганец*	279,5	0,2	б/пл.	Mg(NO ₃) ₂	1400	2450	2	5	10	20
Марганец	403,1	0,2	б/пл.	Mg(NO ₃) ₂	1400	2450	40	100	200	400
Никель	232,0	0,2	б/пл.	Mg(NO ₃) ₂ + Pd(NO ₃) ₂	1350	2450	5	10	20	40
Свинец	283,3	0,5	с/пл.	NH ₄ H ₂ PO ₄ +Mg(NO ₃) ₂ + Pd(NO ₃) ₂	800	2200	5	10	20	40
Железо	386,0	0,2	б/пл.	Mg(NO ₃) ₂	1370	2400	40	100	200	400
Цинк	307,6	1,0	с/пл.	Mg(NO ₃) ₂	600	2000	40	100	200	400

* Выбор режима определения производится оператором в зависимости от ожидаемого уровня массовой концентрации.

П р и м е ч а н и е – применены следующие сокращения:

- б/пл. – без платформы;
- с/пл. – с платформой Львова.

12 Разложение (минерализация) проб

12.1 Для разложения (минерализации) навеску воздушно-сухой пробы массой от 0,30 до 0,50 г, взвешенную с точностью до второго десятичного знака, переносят в тефлоновый или полипропиленовый стакан, входящий в комплект к микроволновой печи, добавляют 4 см³ концентрированной азотной кислоты и оставляют пробу при комнатной температуре на 1 ч. Затем следует провести процедуру минерализации в соответствии с руководством по эксплуатации микроволновой печи.

После охлаждения до комнатной температуры раствор вместе с не растворившимися частицами количественно переносят в мерную полипропиленовую пробирку с навинчивающейся крышкой вместимостью 50 см³ и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Для полного осаждения не растворившихся частиц раствор оставляют на 1 сут, после чего приступают к измерениям.

12.2 Для подготовки холостой пробы в тефлоновый или полипропиленовый стакан вносят 4 см³ концентрированной азотной кислоты и проводят все стадии минерализации в микроволновой печи и разбавления, что и для анализируемой пробы.

13 Порядок выполнения измерений

13.1 Аликвоты пробы и модификаторов в соответствии с таблицей 5 вводят в графитовую кювету и атоминируют в соответствии с руководством по эксплуатации ААС. Выбор объема аликвоты пробы в диапазоне от 10 до 70 мм³ производится оператором в зависимости от ожидаемой величины аналитического сигнала; объем аликвоты раствора модификатора матрицы обычно составляет от 4 до 6 мм³ на каждые 20 мм³ пробы.

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

13.3 Если измеренная массовая концентрация превышает максимальную массовую концентрацию на установленной градуировочной характеристике, пробу разбавляют раствором азотной кислоты 0,1 моль/дм³ и повторяют измерения. Разбавление выполняют таким образом, чтобы сигнал от разбавленного раствора соответствовал приблизительно середине градуировочной характеристики.

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

14 Вычисление и оформление результатов измерений

14.1 Если используемое средство измерений не предусматривает автоматического расчета массовой доли металла в пробе по массе навески и объему минерализованной пробы, то массовую долю металла в пробе X , мил⁻¹ (мг/кг), рассчитывают по формуле

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

где $\bar{C}$ – среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений массовой концентрации металла в растворе рабочей пробы, мкг/дм³;

$\bar{C}_x$ – среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений массовой концентрации металла в растворе холостой пробы, мкг/дм³;

Q – коэффициент дополнительного разбавления минерализованной пробы ($Q=1$, если не проводилось дополнительного разбавления, кроме предусмотренного после минерализации);

V – объем раствора, полученный после минерализации пробы, дм^3 ;

m – масса пробы, г.

14.2 За результат измерений массовой доли металла в пробе принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости:

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

где X_1, X_2 – значения двух параллельных определений массовой доли металла в пробе, $\text{мил}^{-1} (\text{мг/кг})$;

r – предел повторяемости, значение которого приведено в таблице 2, $\text{мил}^{-1} (\text{мг/кг})$.

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).

14.3 Результат измерений массовой доли металла в пробе в документах представляют в виде

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

где $\pm \Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений при $P=0,95$ (см. таблицу 1), $\text{мил}^{-1} (\text{мг/кг})$.

14.4 Форма представления результатов измерений массовой доли металлов приведена в приложении Б.

Если массовая доля металла ниже границы диапазона измерений, производят следующую запись: «Массовая доля металла менее (указать значение нижней границы диапазона) $\text{мил}^{-1} (\text{мг/кг})$ ».

15 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

15.1 Расхождение между результатами двух единичных измерений, выполненных в условиях повторяемости по 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 по 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 испытываемых 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 (пункт 5.2.2).

15.3 Оперативный контроль процедуры измерения проводят для каждой аналитической серии проб. Аналитическая серия включает в себя не более 20 рабочих проб, холостую пробу и образец для контроля (ОК). В качестве ОК используют референс-образцы с известной массовой долей металла и аналогичной матрицей.

15.4 При выполнении контрольной процедуры получают результат контрольного измерения аттестованной характеристики образца для контроля X и сравнивают его с аттестованным значением A .

15.4.1 Результат контрольной процедуры K_k , мил⁻¹ (мг/кг), рассчитывают по формуле:

$$K_k = X - A, \quad (4)$$

где X – массовая доля металла в пробе, мил⁻¹ (мг/кг);

A – аттестованное значение ОК, мил⁻¹ (мг/кг).

15.4.2 Норматив контроля K , мил⁻¹ (мг/кг), рассчитывают по формуле

$$K = \Delta, \quad (5)$$

где Δ – границы абсолютной погрешности измерений (значение показателя точности) по таблице 1, мил⁻¹ (мг/кг).

15.4.3 Проводят сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля. Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

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

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

15.4.4 Результаты контроля погрешности с использованием ОК оформляют в соответствии с приложением В.

15.5 Контроль стабильности результатов измерений осуществляют в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6) и РМГ 76. Периодичность контроля и контроль стабильности результатов измерений устанавливают в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение А
(рекомендуемое)
Определение влажности пробы

А.1 Оборудование, вспомогательные устройства

А.1.1 Сушильный шкаф лабораторный типа СНОЛ по [9].

А.1.2 Эксикатор по ГОСТ 23932 с кальцием хлористым по [10], прокаленным в муфельной печи.

А.1.3 Муфельная печь типа СНОЛ с максимальной температурой 900 °С.

А.1.4 Весы неавтоматического действия по ГОСТ Р 53228, высокого класса точности с пределами допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,05$ г.

А.1.5 Бюксы алюминиевые с крышкой БАГ-18.

А.2 Определение влажности пробы

Навеску пробы массой от 3,0 до 5,0 г помещают в заранее высушенный и взвешенный алюминиевый бюкс.

Взвешивают пробу в бюксе, после чего помещают ее в сушильный шкаф и доводят до постоянной массы при температуре 105 °С (приблизительно в течение 24 ч).

Высушенную пробу помещают в эксикатор до охлаждения, после чего взвешивают.

Содержание влаги W , %, рассчитывают по формуле

$$W = 100(m_1 - m_2)/(m_1 - m_{cm}), \quad (\text{А.1})$$

где m_1 – масса исходной пробы в бюксе, г;

m_2 – масса высушенной пробы в бюксе, г;

m_{cm} – масса бюкса, г;

100 – коэффициент пересчета в проценты, %.

Массу сухой пробы m , г, рассчитывают по формуле

$$m = m_{ucx} - w m_{ucx} / 100, \quad (\text{А.2})$$

где m_{ucx} – масса пробы, взятой для минерализации, г.

Приложение Б
(рекомендуемое)

**Форма представления результатов измерений
массовой доли металлов**

Матрица: морская вода

Дата проведения измерений _____

Исполнитель _____
инициалы, фамилия, подпись

Проба	Массовая доля металла, мил ⁻¹ (мг/кг)											
	Наим. металла			Наим. металла			Наим. металла			Наим.металла		
	X ₁	X ₂	X	X ₁	X ₂	X	X ₁	X ₂	X	X ₁	X ₂	X
Хол. проба												
Раб. Проба № 1												
Раб. Проба № 2												

Приложение В
(рекомендуемое)

**Форма представления результатов контроля погрешности
с использованием образцов для контроля**

Матрица: морская вода

Дата проведения измерений _____

Исполнитель _____
инициалы, фамилия, подпись

Наименование образца для контроля	Определяемый металл	Аттестованное значение металла в образце для контроля, мг/кг	Результаты измерения массовой доли металла, мил ⁻¹ (мг/кг)	Результат контрольной процедуры K_{K_2} мил ⁻¹ (мг/кг)	Норматив контроля K , мил ⁻¹ (мг/кг)

Библиография

- [1] Филенко О.Ф., Хоботьев В.П. Загрязнение металлами. Водная токсикология // Итоги науки и техники. Общая экология, биоценология, гидробиология.— М, 1976. — №3. — С.110-150
- [2] Христофорова Н.К. Биоиндикация и мониторинг загрязнения морских вод тяжелыми металлами. Л.: Наука, 1989. — 192 с.
- [3] Доценко И.В. К вопросу о связи коэффициентов накопления тяжелых металлов в мидиях Азовского моря с их атомной массой. Сб. трудов III научно-практической конференции «Экологические проблемы: взгляд в будущее». — Ростов-на-Дону, 2006. — С.92-96
- [4] Технические условия 9452-001-23159878-2013 Аквадистилляторы электрические ДЭ-М
- [5] Технические условия 4859-001-46824383-97 Установки серии ДВС-М для получения деионизированной воды
- [6] Технические условия 6-19-110-78 Банки и флаконы из полимерных материалов для химических реактивов
- [7] Технические условия 6-21-12-94 Аргон высокой чистоты
- [8] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. — Л.: Гидрометеиздат, 1983
- [9] Технические условия 16-531-099 Шкаф сушильный лабораторный типа СНОЛ
- [10] Технические условия 6-09-4711-81 Кальций хлорид обезвоженный

Ключевые слова: гидробионты, массовая доля, металл, методика измерений, атомно-абсорбционная спектрометрия

Лист регистрации изменений

Номер изме- нения	Номер страницы				Номер регистраци и изменения в ГОС, дата)	Подпись	Дата	
	изменен- ной	заменен- ной	новой	аннули- рованной			внесе- ния измене- ния	введе- ния измене- ния

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
(Росстандарт)

ИРСИ ВНИИМС

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

№ 103-208/RA.RU.311787-2016/2020

Методика измерений массовой доли металлов в пробах гидробинтов методом
атомно-абсорбционной спектроскопии в режиме электротермической атомизации,
разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением
«Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова» (ФГБУ «ГОИИ») (119034, г. Москва, Кропоткинский пер., д. 6)
и регламентированная в документе: «Массовая доля металлов в пробах гидробинтов. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии в режиме электротермической атомизации»,
утвержденном в 2020 г. и содержащем 28 стр.,
обязательно к применению документ.

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

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных
исследований, проведенных в соответствии с требованиями к разработке методики измерений,
исследований методики измерений

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

Первый заместитель директора по науке

Зам. начальника отдела 103
«23» декабря 2020 г.



Ф.В. Булыгин

Е.В. Церих

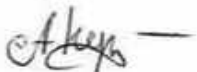
000192

Результаты метрологической аттестации

Наименование металла	Диапазон измерений массовой доли металла, X , мил ⁻¹ (мг/кг)	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , мил ⁻¹ (мг/кг)	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , мил ⁻¹ (мг/кг)	Предел повторяемости $P=0,95$, r , мил ⁻¹ (мг/кг)	Предел воспроизводимости $P=0,95$, R , мил ⁻¹ (мг/кг)	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $P=0,95$, $\pm \Delta$, мил ⁻¹ (мг/кг)
Алюминий	От 2,00 до 1000,00 включ.	$0,03 \cdot X$	$0,05 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,14 \cdot X$	$0,30 \cdot X$
Мышьяк	От 1,00 до 30,00 включ.	$0,04 \cdot X$	$0,07 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,19 \cdot X$	$0,29 \cdot X$
Кадмий	От 0,05 до 1,50 включ.	$0,04 \cdot X$	$0,06 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,16 \cdot X$	$0,31 \cdot X$
Кобальт	От 0,40 до 5,00 включ.	$0,03 \cdot X$	$0,05 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,14 \cdot X$	$0,31 \cdot X$
Хром	От 0,20 до 30,00 включ.	$0,04 \cdot X$	$0,07 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,19 \cdot X$	$0,31 \cdot X$
Медь	От 1,00 до 80,00 включ.	$0,03 \cdot X$	$0,06 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,16 \cdot X$	$0,24 \cdot X$
Железо	От 20,00 до 1000,00 включ.	$0,03 \cdot X$	$0,05 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,14 \cdot X$	$0,21 \cdot X$
Марганец	От 0,20 до 400,00 включ.	$0,04 \cdot X$	$0,07 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,19 \cdot X$	$0,28 \cdot X$
Никель	От 0,50 до 40,00 включ.	$0,04 \cdot X$	$0,07 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,19 \cdot X$	$0,30 \cdot X$
Свинец	От 0,50 до 30,00 включ.	$0,04 \cdot X$	$0,07 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,19 \cdot X$	$0,30 \cdot X$
Цинк	От 20,00 до 800,00 включ.	$0,03 \cdot X$	$0,07 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,19 \cdot X$	$0,32 \cdot X$

Зам. начальника отдела 103

Научный сотрудник

Е.В. Церех

А.С. Кузнецова