
МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ **РД**
52.10. 912-
2021

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ КАДМИЯ,
КОБАЛЬТА, МЕДИ, НИКЕЛЯ И СВИНЦА В ПРОБАХ МОРСКОЙ ВОДЫ**

**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 25.12.2020 № 103-209/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 52.10.912-2021

7 ВЗАМЕН РД 52.10.243-92 «Руководство по химическому анализу морских вод» в части главы «Тяжелые металлы» (раздел 1)

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2028 год

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 7 лет

Содержание

1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки.....	2
3 Требования к показателям точности измерений.....	4
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам	5
5 Метод измерений	8
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды	9
7 Требования к квалификации оператора	9
8 Требования к условиям измерений.....	9
9 Требования к отбору и хранению проб	10
10 Подготовка к выполнению измерений.....	10
11 Установление градуировочной характеристики.....	15
12 Подготовка проб к измерениям.....	16
13 Порядок выполнения измерений	17
14 Вычисление результатов измерений.....	18
15 Оформление результатов измерений.....	19
16 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории.....	19
Приложение А (рекомендуемое) Форма представления результатов измерений массовой концентрации металлов.....	22
Приложение Б (рекомендуемое) Форма представления результатов контроля погрешности с использованием метода добавок.....	23
Библиография.....	24

Введение

Кадмий, кобальт, медь, никель и свинец относятся к тяжелым металлам, которые являются токсичными загрязняющими веществами и важнейшими элементами для мониторинга морских акваторий. В морскую среду они поступают как из естественных источников (горных пород, поверхностных слоев почвы и подземных вод), так и в результате антропогенного воздействия (со сточными водами промышленных предприятий и атмосферными осадками), что, особенно проявляется в прибрежных зонах морских акваторий. В практике работ по мониторингу загрязнения морской среды для определения низких концентраций этих металлов наиболее целесообразен метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ КАДМИЯ, КОБАЛЬТА, МЕДИ, НИКЕЛЯ И СВИНЦА 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 устанавливают методику измерения (далее – методика) массовой концентрации растворенных форм кадмия, кобальта, меди, никеля и свинца (далее – металлы) в пробах морской воды (далее – проба) методом атомно-абсорбционной спектрометрии в режиме электротермической атомизации.

Диапазоны измерения массовой концентрации металлов представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Наименование металла	Диапазон измерений массовой концентрации металлов, мкг/дм ³
Кадмий	От 0,05 до 1,00 включ.
Кобальт	От 0,50 до 5,00 включ.
Медь	От 1,00 до 10,00 включ.
Никель	От 1,00 до 10,00 включ.
Свинец	От 1,00 до 10,00 включ.
<p>П р и м е ч а н и е – При анализе проб с массовой концентрацией металла, превышающей верхний предел, указанный в таблице 1, необходимо проводить разбавление реэкстрактов проб азотной кислотой с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³.</p>	

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

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

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 3769–78 Аммоний серноокислый. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 8864–71 Реактивы. Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат 3-водный. 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 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 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

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

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

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

ГОСТ Р 52615–2006 Компрессоры и вакуумные насосы. Требования безопасности. Часть 2. Вакуумные насосы

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические действия. 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 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 2.

Т а б л и ц а 2

Наименование металла	Диапазон измерений массовой концентрации, X, мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , мкг/дм ³	Предел повторяемости P=0,95, r, мкг/дм ³	Предел воспроизводимости P=0,95, R, мкг/дм ³	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) P=0,95, $\pm\Delta$, мкг/дм ³	ПДК для водных объектов рыбохозяйственного назначения (морских вод) мг/дм ³
Кадмий	От 0,05 до 1,00 включ.	0,04·X	0,07·X	0,11·X	0,19·X	0,27·X	0,01
Кобальт	От 0,50 до 5,00 включ.	0,04·X	0,07·X	0,11·X	0,19·X	0,27·X	0,005
Медь	От 1,00 до 10,00 включ.	0,04·X	0,06·X	0,11·X	0,16·X	0,24·X	0,005
Никель	От 1,00 до 10,00 включ.	0,05·X	0,08·X	0,13·X	0,22·X	0,29·X	0,01
Свинец	От 1,00 до 10,00 включ.	0,04·X	0,07·X	0,11·X	0,19·X	0,27·X	0,01

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 (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 кадмия, кобальта, меди, никеля и свинца;

укомплектован встроенным программным обеспечением, позволяющим получать, обрабатывать и хранить результаты измерений, строить градуировочную зависимость, проводить диагностические тесты прибора;

- государственный стандартный образец (далее – ГСО) состава раствора ионов кадмия с массовой концентрацией ионов кадмия 1,00 мг/см³ ГСО 7773-2000;

- ГСО 7784-2000 Стандартный образец состава раствора ионов кобальта с массовой концентрацией ионов кобальта 1,00 мг/см³;

- ГСО 8205-2002 Стандартный образец состава раствора ионов меди с массовой концентрацией ионов меди 1,00 мг/см³;

- ГСО 7785-2000 Стандартный образец состава раствора ионов никеля с массовой концентрацией ионов никеля 1,00 мг/см³;

- ГСО 7877-2000 Стандартный образец состава раствора ионов свинца с массовой концентрацией ионов свинца 1,00 мг/см³;

- аквадистиллятор ДЭ-М по [1];

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

- насос вакуумный типа НВЭ – 1 шт. по ГОСТ Р 52615;

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

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

- рН-метр любого типа с измерительным и вспомогательным электродами (или с комбинированным электродом), с пределами допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,1$ рН;

- электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919;
- холодильник бытовой;
- колбы мерные исполнения 2 вместимостью 25 см³ – 5 шт.; 50 см³ – 5 шт.; 100 см³ – 5 шт.; 1000 см³ – 3 шт. по ГОСТ 1770;
- одноканальные пипетки переменного объема с погрешностью дозирования не более 2 % фирмы Эппендорф вместимостью от 10 до 100 мм³ – 1 шт. и от 0,1 до 1,0 см³ – 1 шт.;
- 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 1–5 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;
- воронка делительная исполнения 3, ВД-3–100 ХС, вместимостью 100 см³ – 5 шт. по ГОСТ 25336;
- банки и флаконы из полимерных материалов для химических реактивов вместимостью 15 см³ – 50 шт., 50 см³ – 50 шт. по [3].

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:

- кислота азотная особой чистоты любой марки по ГОСТ 11125;
- кислота соляная особой чистоты любой марки по ГОСТ 14261;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;

- вода деионизированная с удельным сопротивлением не более 18 МОм·м/см;
- магний азотнокислый, 6-водный по ГОСТ 11088, ч.д.а.;
- палладий азотнокислый 2-водный фирмы Merck ;
- аммоний фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 3771, х.ч.;
- натрий N,N-диэтилдитиокарбамат 3-водный (далее – НДДК) по ГОСТ 8864, ч.д.а.;
- четыреххлористый углерод (тетрахлорметан) по [4], ос.ч.;
- аргон газообразный высокой чистоты по [5];
- фильтры мембранные с размером пор 0,45 мкм «Владипор МФАС-ОС-2» по [6];
- полиэтиленовые пакеты с застежкой.

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

- фильтрование пробы;
- подкисление пробы азотной кислотой;
- экстракция тетрахлорметаном комплексных соединений металлов с НДДК;
- реэкстракция металлов азотной кислотой;

- измерение массовой концентрации металла в реэкстракте пробы методом атомной абсорбции в электротермическом режиме;
- 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 [7].

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 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, °С 22±5;

- атмосферное давление, кПаот 84,0 до 106,7;
- относительная влажность окружающего воздуха, % ...от 30 до 80;
- напряжение в сети переменного тока, В220±10;
- частота переменного тока, Гц 50±1.

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 31861. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 31861.

9.2 Пробу объемом 400 см³ сразу после отбора фильтруют через мембранный фильтр, используя фильтровальное устройство любого типа. Первую порцию профильтрованной воды объемом 250 см³ используют для ополаскивания посуды для хранения проб. Для анализа отбирают две пробы объемом 50 см³.

9.3 Каждую профильтрованную пробу подкисляют концентрированной азотной кислотой до рН 2,0 (контроль на рН-метре). Срок хранения в полиэтиленовых флаконах – 1 мес.

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 полимерных материалов.

10.1.2 Посуду для отбора и хранения проб и рабочих растворов следует подготовить 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 – не более 6 мес.

10.2.2 Раствор азотной кислоты 0,1 моль/дм³

Раствор готовят путем разбавления 6,7 см³ концентрированной азотной кислоты в деионизированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см³. Срок хранения – не более 6 мес.

10.2.3 Раствор азотной кислоты в соотношении 1:1

Раствор готовят путем смешивания равных частей концентрированной азотной кислоты и деионизированной воды. Срок хранения – не более 6 мес.

10.2.4 «Царская водка»

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

10.2.5 Раствор НДДК 2 %-ный

Для приготовления раствора 2,0 г НДДК растворяют в небольшом количестве деионизированной воды и доводят объем до 100 см³. Срок хранения – не более 1 мес.

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 с массовыми концентрациями кадмия, кобальта, меди, никеля и свинца соответственно 10,0; 50,0; 100,0; 100,0 и 100,0 мг/дм³ необходимую аликвоту основного градуировочного раствора (ГСО) переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят объем до метки раствором азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм³. Срок хранения – не более 6 мес.

Т а б л и ц а 3

Определяемый металл	Массовые концентрации в градуировочных растворах, мкг/дм ³
Кадмий	0,5; 1,0; 5,0; 10,0
Кобальт	5,0; 10,0; 20,0; 50,0
Медь	10,0; 20,0; 50,0; 100,0
Никель	10,0; 20,0; 50,0; 100,0
Свинец	10,0; 20,0; 50,0; 100,0

П р и м е ч а н и е – В каждом конкретном случае значения массовых концентраций могут быть изменены в пределах, указанных в таблице 1.

Т а б л и ц а 4

Массовая концентрация основного градуировочного раствора (ГСО), мкг/см ³	Вместимость колбы, см ³	Объем аликвоты основного градуировочного раствора, см ³	Массовая концентрация общего промежуточного градуировочного раствора, мкг/см ³
1000,0	50	0,5	10,0
1000,0	50	2,5	50,0
1000,0	50	5,0	100,0

Если массовая концентрация ионов металлов в ГСО не равна точно 1,00 мг/см³, рассчитывают массовую концентрацию в градуировочных растворах в соответствии с концентрацией, указанной в паспорте ГСО.

10.3.2 Рабочий градуировочный раствор с максимальной концентрацией (№ 4) получают из общего промежуточного градуировочного раствора. Для этого с помощью дозатора Эппендорф отбирают 50 мм^3 промежуточного раствора и доводят раствором азотной кислоты с молярной концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$ до 50 см^3 . Массовые концентрации кадмия, кобальта, меди, никеля и свинца в этом растворе составляют соответственно 10,0; 50,0; 100,0; 100,0 и 100,0 мкг/дм^3 . Если используемое средство измерений предусматривает автоматическое разбавление градуировочного раствора с максимальной концентрацией при построении градуировочной характеристики, то другие градуировочные растворы не готовят.

10.3.3 При отсутствии такой возможности для получения необходимого ряда градуировочных растворов (№ 1, № 2, № 3) необходимо выполнить разбавления раствора с максимальной концентрацией (№ 4) в соответствии с таблицей 5. Рабочие градуировочные растворы следует готовить непосредственно перед использованием.

Т а б л и ц а 5

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

10.3.4 В качестве нулевого раствора используют раствор азотной кислоты с молярной концентрацией 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 плитке, после чего доводят объем до 100 см³ деионизированной водой;

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

10.4.4 Срок хранения в холодильнике – 6 мес.

10.5 Подготовка мембранных фильтров

Мембранные фильтры предварительно очищают, нагревая их в растворе азотной кислоты 0,1 моль/дм³ 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 ААС

Включение, настройку ААС, юстировку ламп и графитового атолизатора производят согласно руководству по эксплуатации. Условия измерений приведены в таблице 6.

Т а б л и ц а 6

Наименование металла	Длина волны, нм	Ширина щели, нм	Модификатор матрицы	Тип графитовой кюветы	Температура высушивания, °С	Температура озонления, °С	Температура атомизации, °С
Кадмий	228,8	0,5	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	С платформой	100	850	2500
Свинец	283,3	0,5	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	С платформой	100	800	2200
Медь	324,7	0,5	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	Без платформы	100	1100	2400
Кобальт	242,5	0,2	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	Без платформы	100	1100	2500
Никель	232,0	0,2	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	Без платформы	100	1350	2450

11 Установление градуировочной характеристики

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

- проводят атомизацию «нулевого» раствора азотной кислоты с молярной концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$ с добавкой раствора модификатора матрицы в соответствии с таблицей 6;

- выбирают 4 градуировочных раствора (№ 1, № 2, № 3, № 4) 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 с добавкой раствора модификатора матрицы в порядке возрастания массовых концентраций металлов;

- измерения абсорбции «нулевого» и 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. Объем аликвоты пробы с модификатором составляет от 10 до 50 мм³, объем аликвоты модификатора обычно составляет от 4 до 6 мм³ на каждые 20 мм³ пробы. Выбор оптимального режима измерений производится оператором для каждого конкретного металла в соответствии с таблицей 6 таким образом, чтобы получать линейную градуировочную характеристику.

11.2 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.

12 Подготовка проб к измерениям

12.1 Отфильтрованную воду подкисляют разбавленной азотной кислотой в соотношении 1:1 до pH 2,0 (контроль на pH-метре), 50 см³ подкисленной пробы помещают в делительную воронку, затем добавляют 1 см³ раствора НДДК и 5 см³ тетрахлорметана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 3 мин. После разделения фаз органический слой сливают в полиэтиленовую пробирку вместимостью

15 см³, а в делительную воронку добавляют 3 см³ тетрахлорметана и повторяют экстракцию в течение 1 мин. Экстракты объединяют. Для разрушения комплексных соединений металлов с НДДК к объединенному экстракту добавляют 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты и энергично встряхивают в течение 1 мин. Через 5 мин добавляют в пробирку 4,5 см³ деионизированной воды и повторно встряхивают в течение 1 мин. После разделения слоев азотнокислый реэкстракт готов к измерениям. Если невозможно выполнить измерения сразу после предварительной обработки пробы, то реэкстракт в любом виде (с отделением или без отделения от органической фазы) помещают в холодильник, где он может храниться в течение 3 мес.

12.2 В качестве «холостой» пробы используют воду, оставшуюся после экстракции. Воду подкисляют разбавленной азотной кислотой в соотношении 1:1 до рН 2,0, добавляют 1 см³ раствора НДДК и 8 см³ тетрахлорметана. Смесь встряхивают в течение 3 мин и после разделения фаз органический слой переносят в полиэтиленовую пробирку. Затем выполняют реэкстракцию по 12.1. «Холостой» опыт проводят каждый раз при замене хотя бы одного реактива.

13 Порядок выполнения измерений

13.1 Аликвоты пробы (реэкстракта) и раствора модификатора вводят в графитовую кювету и атомизируют в соответствии с руководством по эксплуатации ААС так же, как градуировочные растворы в соответствии с разделом 12.

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

13.3 Значения массовой концентрации металла в реэкстракте записываются по форме, приведенной в приложении А.

13.4 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.

14 Вычисление результатов измерений

14.1 Если используемый ААС не предусматривает автоматического расчета массовой концентрации металла в пробе X , мкг/дм³, то для расчета используют формулу

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

где \bar{C} – значение среднего арифметического двух результатов параллельных измерений концентрации металла в реэкстракте рабочей пробы, мкг/дм³;

\bar{C}_x – значение среднего арифметического двух результатов параллельных измерений концентрации металла в растворе холостой пробы, мкг/дм³;

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

V – объем реэкстракта, дм³;

V_1 – объем исходной пробы, дм³.

14.2 За результат измерений массовой концентрации металла в пробе морской воды 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 металла в пробе, мкг/дм³;

r – предел повторяемости, значение которого приведено в таблице 2, мкг/дм³.

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 Форма представления результатов измерений массовой концентрации металлов приведена в приложении А.

15 Оформление результатов измерений

Результат измерений представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \quad (3)$$

где \bar{X} – среднее арифметическое значение двух результатов измерений массовой концентрации металла, мкг/дм³, для которых выполняется условие повторяемости в соответствии с 14.2;

$\pm \Delta$ - границы абсолютной погрешности результатов измерений при $P=0,95$ (см. таблицу 2), мкг/дм³.

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) мкг/дм³».

16 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

16.1 Расхождение между результатами двух единичных измерений, выполненных в условиях повторяемости согласно ГОСТ Р ИСО 5725-1

(пункт 3.14) при $P=0,95$ не должно превышать значения предела повторяемости r , приведенного в таблице 2.

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.

16.2 Расхождение между результатами двух единичных измерений, выполненных в условиях воспроизводимости согласно ГОСТ Р ИСО 5725-1 (пункт 3.18), при $P=0,95$ не должно превышать значения предела воспроизводимости R , приведенного в таблице 2.

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).

16.3 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 , мкг/дм^3 , рассчитывают по формуле

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

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

\bar{X} – результат контрольного измерения массовой концентрации металла в рабочей пробе, мкг/дм³;

Q – величина добавки, мкг/дм³.

Норматив контроля погрешности K , мкг/дм³, 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 металла в пробе с добавкой, мкг/дм³;

$\Delta_{лX}$ – значение абсолютной погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, соответствующее массовой концентрации металла в рабочей пробе, мкг/дм³.

Если результат контрольной процедуры K_k удовлетворяет условию

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

процедуру анализа признают удовлетворительной.

16.4 Форма представления результатов контроля погрешности с использованием метода добавок приведена в приложении Б.

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

16.6 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 представления результатов измерений
массовой концентрации металлов**

Матрица: морская вода

Дата проведения измерений _____

Исполнитель _____

Инициалы, фамилия, подпись

Проба	Массовая концентрация металла, мкг/дм ³														
	Кадмий			Кобальт			Медь			Никель			Свинец		
	X_1	X_2	\bar{X}	\bar{X}	X_1	X_2	\bar{X}	\bar{X}	X_1	X_2	\bar{X}	\bar{X}	X_1	X_2	\bar{X}
Хол. проба															
Проба № 1															
Проба № 2															
Проба № n															

 \bar{X}

Приложение Б
(рекомендуемое)
Форма представления результатов контроля погрешности
с использованием метода добавок

Матрица: морская вода

Дата проведения измерений _____

Исполнитель _____

инициалы, фамилия, подпись

Наименование металла	Массовая концентрация металла в рабочей пробе \bar{X} , мкг/дм ³	Величина известной добавки Q, мкг/дм ³	Массовая концентрация металла в рабочей пробе с известной добавкой \bar{X}' , мкг/дм ³	Результат контрольной процедуры K_K , мкг/дм ³	Норматив контроля погрешности K, мкг/дм ³
Кадмий					
Кобальт					
Медь					
Никель					
Свинец					

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 6-19-110-78 Банки и флаконы из полимерных материалов для химических реактивов
- [4] Технические условия 6-09-3219-84 Углерод четыреххлористый особой чистоты "ОСЧ 18-4"
- [5] Технические условия 6-21-12-94 Аргон высокой чистоты
- [6] Технические условия 6-55-221-1029-89 Мембраны "Владипор" типа МФАС-ОС
- [7] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета – Л.: Гидрометеиздат, 1983 г.

Ключевые слова: морская вода, массовая концентрация, кадмий, кобальт, медь, никель, 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)

ИРСТ|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

№ 103-209/RA.RU311787-2016/2020

Методика измерений массовой концентрации растворенных форм кадмия, кобальта,
наименование измеряемой величины
меди, никеля и свинца 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 растворенных форм
кадмия, кобальта, меди, никеля и свинца в пробах морской воды. Методика измерений
методом атомно-абсорбционной спектрометрии в режиме электротермической
атомизации»,

утвержденном в 2020 г. и содержащем 25 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



Handwritten signature of F.V. Buligin

Ф.В. Булыгин

Начальник отдела 103

«25» декабря 2020 г.

Handwritten signature of B.M. Pashaev

Б.М. Пашаев

000107

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

Наименование металла	Диапазон измерений массовой концентрации, X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , мкг/дм ³	Предел повторяемости $P=0,95$, r , мкг/дм ³	Предел воспроизводимости $P=0,95$, R , мкг/дм ³	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $P=0,95$, $\pm\Delta$, мкг/дм ³
Кадмий	От 0,05 до 1,00 включ.	0,04X	0,07X	0,11X	0,19X	0,27X
Кобальт	От 0,50 до 5,00 включ.	0,04X	0,07X	0,11X	0,19X	0,27X
Медь	От 1,00 до 10,00 включ.	0,04X	0,06X	0,11X	0,16X	0,24X
Никель	От 1,00 до 10,00 включ.	0,05X	0,08X	0,13X	0,22X	0,29X
Свинец	От 1,00 до 10,00 включ.	0,04X	0,07X	0,11X	0,19X	0,27X

2. Контроль точности результатов измерений

Контроль точности результатов измерений осуществляется в соответствии с разделом 16 методики измерений «Массовая концентрация растворенных форм кадмия, кобальта, меди, никеля и свинца в пробах морской воды. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии в режиме электротермической атомизации».

Начальник отдела 103

Научный сотрудник

Б.М. Папаев

А.С. Кузнецова