

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 26.10.2023,

- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 01.08.2023

4 УТВЕРЖДЕН и ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 30.10.2023 № 513

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ВНИИМС». Свидетельство об аттестации методики измерения от 17.01.2023 № 103-216/RA.RU.311787/2023.

Регистрационный код по Федеральному реестру ФР.1.31.2023.45106

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации Росгидромета ФГБУ «НПО «Тайфун» 27.10.2023

ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА РД 52.10.927–2023

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2030 год

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 7 лет

Содержание

1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки.....	1
3 Требования к показателям точности измерений.....	3
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам.....	4
5 Метод измерений.....	6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды.....	6
7 Требования к квалификации оператора.....	7
8 Требования к условиям измерений.....	7
9 Требования к отбору и хранению проб.....	8
10 Подготовка к выполнению измерений.....	9
11 Установление градуировочной характеристики.....	11
12 Разложение (минерализация) проб.....	12
13 Порядок выполнения измерений.....	13
14 Вычисление и оформление результатов измерений.....	13
15 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	15
Приложение А (обязательное) Определение влажности пробы.....	18
Библиография.....	20

Введение

Ртуть относится к числу наиболее опасных веществ, загрязняющих природную среду. Большая часть ртути из антропогенных источников поступает в морскую среду со сточными водами промышленных предприятий или через атмосферу. Исследования последних десятилетий показали, что в морской биоте накоплено значительное количество соединений ртути, особенно в акватории Средиземноморья. . В некоторых российских акваториях также обнаружено довольно высокое содержание соединений ртути, например, в некоторых видах рыб Братского водохранилища от 2 до 6 мкг/кг, что, по мнению ученых, обусловлено значительным загрязнением ртутью и ее соединениями донных отложений этой водной экосистемы [1]. Максимальное аккумулярование ртути отмечено в печени и почках морских организмов.

В основу настоящей методики измерений положен высокочувствительный метод атомно-абсорбционной спектроскопии в режиме «холодного пара».

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ ДОЛЯ РТУТИ В ПРОБАХ ГИДРОБИОНТОВ

Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии в режиме «холодного пара»

Дата введения – 2024–04–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений массовой доли ртути в пробах гидробионтов (далее – проба) в диапазоне от 0,05 до 5 мг/кг методом атомно-абсорбционной спектрометрии в режиме «холодного пара».

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 12.1.019–2017 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

РД.52.10.927–2023

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 4220–75 Калий двуххромовокислый. 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 11125–84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14261–77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

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

ГОСТ 29169–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

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

ГОСТ Р 52501–2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия

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

ГОСТ Р 58144–2018 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ Р 59024–2020 Вода. Общие требования к отбору проб

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

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

РМГ 76–2014 ГСИ. 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-(части 1-6) и РМГ 61.

При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений погрешность измерений массовой доли ртути в диапазоне от 0,05 до 5 мг/кг с вероятностью 0,95 соответствует указанной в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Диапазон измерений массовой доли ртути X , мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мг/кг	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/кг	Предел повторяемости $P=0,95$, r , мг/кг	Предел воспроизводимости $P=0,95$, R , мг/кг	Показатель точности (границы погрешности методики при вероятности $P=0,95$) $\pm\Delta$, мг/кг
От 0,05 до 5,0 включ.	$0,05 \cdot X$	$0,07 \cdot X$	$0,14 \cdot X$	$0,19 \cdot X$	$0,30 \cdot X$

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

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы:

- атомно-абсорбционный спектрометр (далее – ААС), снабженный ртутной приставкой (например, Аджилент AA-280Z с приставкой VGA-77) и спектральной лампой с полым катодом для определения ртути или анализатор ртути любого типа (например, «Юлия-5К», «Юлия-5КМ»);

- государственный стандартный образец состава раствора ионов ртути с массовой концентрацией ионов ртути (II) $1,00 \text{ мг/см}^3$ ГСО 7343-96;

- весы неавтоматического действия специального класса точности с пределом допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,001 \text{ г}$ по ГОСТ Р 53228;

- холодильник бытовой, обеспечивающий температурные режимы от минус $18 \text{ }^\circ\text{C}$ до $4 \text{ }^\circ\text{C}$;

- сушильный электрический шкаф с температурой нагревания до $350 \text{ }^\circ\text{C}$;

- аквадистиллятор ДЭ-М по [2] ;

- установка любого типа с использованием ионообменных смол или

бидистиллятор стеклянный (БС) по [3] для получения воды для лабораторного анализа степени чистоты 2 по ГОСТ Р 52501;

- баня комбинированная лабораторная БКЛ мощностью 1 кВт;
- колбы мерные 2-го класса точности, вместимостью 50 см³ – 5 шт.; 100 см³ – 5 шт.; 250 см³ – 1 шт., 500 см³ – 1 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 ± 3 % фирмы Эппендорф;

- полипропиленовые наконечники к пипеткам Эппендорф вместимостью от 10 до 100 мм³ и от 0,1 до 1,0 см³;

- 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;

- тефлоновые стаканы с крышкой Ф-4 вместимостью 50 – 100 см³ по [4];

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

- эксикатор по ГОСТ 25336;

- бюксы алюминиевые с крышкой БАГ-18.

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других средств измерений и вспомогательного оборудования, обеспечивающих точность измерения, указанную в таблице 1.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы:

- кислота азотная ос.ч по ГОСТ 11125;

- кислота соляная ос.ч по ГОСТ 14261;

- вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144;

- вода для лабораторного анализа степени чистоты 2 по

ГОСТ Р 52501 (далее – очищенная вода);

- калий двуххромовокислый х.ч. по ГОСТ 4220;
- олово двухлористое ч.д.а. по [5];
- аргон газообразный высокой чистоты по [6] ;
- ванадий пятиокись, ч.д.а. по [7];
- кальций хлорид обезвоженный, ч. по [8];

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других реактивов, в том числе импортных, обеспечивающих точность измерения, указанную в таблице 1.

5 Метод измерений

Измерение массовой доли ртути в пробах выполняют методом атомно-абсорбционной спектрометрии в режиме «холодного пара». Метод основан на селективном поглощении выдуваемым аргонном в кварцевую кювету атомарным паром ртути резонансного излучения, испускаемого спектральной лампой с полым катодом. Методика предусматривает следующие этапы:

- перевод ртути в раствор путем полного разложения (минерализации) проб азотной кислотой;
- восстановление катионов ртути до атомарного состояния с помощью двухлористого олова;
- измерение массовой концентрации ртути в растворе проб методом атомной абсорбции в режиме «холодного пара» в указанном диапазоне;
- расчет массовой доли ртути в пробах.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой доли ртути следует

соблюдать требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007 и правилами [9].

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 12.1.019.

6.4 Растворы и сливы, содержащие ртуть, категорически запрещается выливать в канализацию. непригодные к использованию растворы и сливы ртути следует собрать в отдельные емкости, после чего сдать на специализированное предприятие по переработке ртутьсодержащих отходов.

7 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с профессиональным образованием, прошедшие соответствующую стажировку по эксплуатации атомно-абсорбционного спектрометра или анализатора ртути, 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, кПа (мм рт. ст.)от 84,0 до 106,7
(от 630 до 800);
- относительная влажность окружающего воздуха, % ...от 30 до 80.

9 Требования к отбору и хранению проб

Отбор проб выполняют в соответствии с требованиями, изложенными в ГОСТ Р 59024. 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. Пробы водорослей отбирают вручную или с помощью драги. Для сбора планктона используют специальные сетки.

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.

Первичную подготовку пробы рыбы или беспозвоночных выполняют в соответствии с ГОСТ 7636 (раздел 2). Не обрабатываемые сразу пробы хранят в застегивающихся полиэтиленовых пакетах в морозильной камере холодильника при температуре минус 18 °С. Перед анализом пробу вымораживают и сушат в аппарате для лиофильной сушки, а при отсутствии такой возможности 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 (1:10)

Раствор готовят путем смешивания одной части концентрированной азотной кислоты и десяти частей воды для лабораторного анализа степени чистоты 2 (далее очищенной).

Срок хранения раствора – 6 мес.

10.2.2 Раствор калия двуххромовокислого 10 %-ный

Раствор готовят путем растворения (50 ± 1) г калия двуххромовокислого в очищенной воде в мерной колбе вместимостью 500 см³ с последующим доведением объема до метки.

Раствор устойчив в течение 12 мес при условии хранения в склянке темного стекла.

10.2.3 Солянокислый раствор олова двуххлористого 12 %-ный

Раствор готовят в мерной колбе вместимостью 250 см³ путем

РД.52.10.927–2023

полного растворения (30 ± 1) г олова двухлористого в ($50,0 \pm 0,1$) см³ концентрированной соляной кислоты с последующим постепенным доведением объема до метки очищенной водой. Раствор хранят в хорошо закрытой колбе отдельно от других растворов реактивов не более 2 недель в холодильнике при температуре 4 °С.

10.3 Приготовление градуировочных растворов

10.3.1 Промежуточный градуировочный раствор с массовой концентрацией ртути 1 мкг/см³ (1000 мкг/дм³) готовят следующим образом:

- в мерную колбу вместимостью 100 см³, заполненную более чем наполовину очищенной водой, вносят (100 ± 3) мм³ основного стандартного раствора ртути (ГСО), добавляют ($4,0 \pm 0,1$) см³ концентрированной азотной кислоты и ($2,0 \pm 0,1$) см³ раствора калия двуххромовокислого, после чего доводят объем до метки очищенной водой. Если концентрация ртути в ГСО не равна точно 1,00 мг/см³, рассчитывают массовую концентрацию ртути в промежуточном градуировочном растворе в соответствии с концентрацией, указанной в ГСО.

Срок хранения раствора в хорошо закрытой посуде в холодильнике при температуре 4 °С – 6 мес.

10.3.2 Для приготовления рабочих градуировочных растворов следует руководствоваться таблицей 2. Указанные в таблице 2 объемы промежуточных градуировочных растворов вносят в колбы вместимостью 50 см³, заполненные наполовину очищенной водой, добавляют ($4,0 \pm 0,1$) см³ концентрированной азотной кислоты, ($4,0 \pm 0,1$) см³ концентрированной соляной кислоты и ($2,0 \pm 0,1$) см³ раствора калия двуххромовокислого, после чего доводят объем до метки очищенной водой. Рабочие градуировочные растворы готовят в день их использования.

10.3.3 В качестве холостого раствора используют раствор компонентов, указанных в 10.3.2, без добавления раствора ртути.

Т а б л и ц а 2

Массовая концентрация промежуточного градуировочного раствора, мг/дм ³ (мкг/см ³)	Вместимость колбы, см ³	Объем аликвоты промежуточного градуировочного раствора, см ³	Массовая концентрация рабочих градуировочных растворов, мкг/дм ³
1	50	0,10	2,0
1	50	0,25	5,0
1	50	0,50	10,0
1	50	1,00	20,0
1	50	2,50	50,0

10.4 Подготовка атомно-абсорбционного спектрометра

Включение, настройку спектрометра, установку приставки для определения ртути, юстировку лампы и кварцевой кюветы производят согласно руководству по эксплуатации. Параметры измерений приведены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Наименование металла	Длина волны, нм	Ширина щели, нм	Ток лампы, мА	Скорость подачи раствора олова двухлористого, см ³ /мин	Скорость подачи раствора пробы, см ³ /мин	Скорость подачи промывочного раствора, см ³ /мин
Ртуть	253,7	0,5	4	1	6,5	6,5

П р и м е ч а н и е – В таблице приведены параметры выполнения анализа при использовании спектрометра Аджилент AA280Z с ртутной приставкой VGA-77.

11 Установление градуировочной характеристики

Установление градуировочной характеристики следует проводить перед каждой серией измерений массовой концентрации ртути в следующей последовательности:

РД.52.10.927–2023

- проводят измерение абсорбции холостого раствора;
- выбирают не менее пяти градуировочных растворов с таким расчетом, чтобы диапазон массовых концентраций ртути в них охватывал ожидаемый диапазон массовых концентраций в анализируемых пробах;
- градуировку спектрометра проводят, измеряя значения абсорбции градуировочных растворов в порядке возрастания массовых концентраций ртути в соответствии с таблицей 3;
- 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;
- градуировочную характеристику строят в координатах: атомная абсорбция A - массовая концентрация ртути в растворе, мкг/дм^3 .

12 Разложение (минерализация) проб

12.1 Навеску воздушно-сухой пробы массой от 0,5 до 1,0 г, взвешенную с погрешностью не более 0,01 г, переносят в тефлоновый стакан, добавляют $(5,0 \pm 0,1)$ см^3 концентрированной азотной кислоты и $(0,040 \pm 0,001)$ г пятиоксида ванадия (для предотвращения вспенивания), закрывают крышкой и оставляют пробу при комнатной температуре на срок от 1 до 2 ч. Затем стакан с пробой помещают в водяную баню и выдерживают при температуре 90 °С в течение 3 ч.

После охлаждения до комнатной температуры раствор вместе с оставшимися твердыми частицами количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , куда предварительно необходимо внести от 10 до 20 см^3 очищенной воды, добавляют $(2,0 \pm 0,1)$ см^3 раствора калия двуххромовокислого и доводят объем до метки очищенной водой.

После осаждения твердых частиц (через 10 ч или на следующий день) минерализованная проба готова к измерениям.

12.2 Для подготовки холостой пробы в тефлоновый стакан вносят $(5,0 \pm 0,1)$ см³ концентрированной азотной кислоты и $(0,040 \pm 0,001)$ г пятиоксида ванадия, после чего проводят все стадии минерализации и разбавления (включая добавку раствора калия дихромовоокислого), что и для анализируемой пробы.

13 Порядок выполнения измерений

13.1 Измерения выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации спектрометра.

13.2 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, минерализованную пробу разбавляют очищенной водой 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 5 – 7 рабочих проб измеряют абсорбцию градуировочного раствора со средней или максимальной массовой концентрацией ртути. 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 ртути в пробе по массе навески

РД.52.10.927–2023

и объему минерализованной пробы, то массовую долю ртути в пробе X , 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 ртути в растворе рабочей пробы, мкг/дм³;

\bar{C}_x – среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений массовой концентрации ртути 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 минерализованной пробы, дм³;

m – масса пробы, г.

14.2 За результат измерений массовой доли ртути 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 ртути в пробе, мг/кг

r – предел повторяемости, значение которого приведено в таблице 1, 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 5725-6–2002 (подпункт 5.2.2).

14.3 Результат измерений массовой доли ртути 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), мг/кг.

Если массовая доля ртути ниже границы диапазона измерений, производят следующую запись: «Массовая доля ртути менее (указать значение нижней границы диапазона) мг/кг». Абсолютную погрешность результата измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. При этом численное значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение абсолютной погрешности результата 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 5725-1–2002, 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 (ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002, 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

РД.52.10.927–2023

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 5725-6–2002 (п. 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 сертифицированные референс-образцы с известной массовой долей ртути 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 , мг/кг, рассчитывают по формуле

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

где X – массовая доля ртути в пробе, мг/кг;

A – аттестованное значение ОК, мг/кг.

15.4.2 Норматив контроля K , мг/кг, рассчитывают по формуле

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

где Δ – границы абсолютной погрешности измерений (значение показателя точности) по таблице 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.

15.5 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
(обязательное)
Определение влажности пробы

А.1 Назначение и область применения

Настоящее приложение регламентирует процедуру определения влажности пробы, высушенной на воздухе.

А.2 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

А.3 Требования к квалификации операторов

Определение влажности проб может проводить инженер или лаборант, имеющий специальную подготовку.

А.4 Схема определения влажности пробы

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

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

Высушенную пробу в стаканчике помещают в эксикатор с предварительно прокаленным в течение 1 ч при температуре 300 °С хлоридом кальция 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 влажной пробы в стаканчике, г;

m_2 – масса высушенной пробы в стаканчике, г;

m_{cm} – масса стаканчика, г;

100 – коэффициент пересчета в проценты, %.

Массу сухой пробы m , г, рассчитывают по формуле

$$m = m_{исх} - w m_{исх} / 100, \quad (A.2)$$

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

Ключевые слова: гидробионты, массовая доля, ртуть, методика измерений, атомно-абсорбционная спектрометрия, режим «холодного пара»

Лист регистрации изменений

Поряд- ковый номер изме- нения	Номер страницы				Номер регистра- ции из- менения 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)

ИРСТИВНИИМС

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 103-216/RA.RU.311787/2023

Методика измерений массовой доли ртути в пробах гидробионтов
наименование измеряемой величины
методом атомно-абсорбционной спектрометрии в режиме «холодного пара»,
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 доля ртути в пробах гидробионтов.
Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии в режиме
«холодного пара»,
утвержденном в 2022 г. и содержащем 22 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. Булыгин

Начальник отдела 103

Б.М. Пашаев

«17» января 2023 г.

003784

Результаты метрологической аттестации

1. Значения приписанных характеристик погрешности

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

Диапазон измерений массовой доли ртути X , мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мг/кг	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/кг	Предел повторяемости $P=0,95$, r , мг/кг	Предел воспроизводимости $P=0,95$, R , мг/кг	Показатель точности (границы абсолютной погрешности методики при вероятности $P=0,95$) $\pm \Delta$, мг/кг
От 0,05 до 5 включ.	$0,05 \cdot X$	$0,07 \cdot X$	$0,14 \cdot X$	$0,19 \cdot X$	$0,30 \cdot X$

2. Контроль точности результатов измерений

Контроль точности результатов измерений осуществляется в соответствии с разделом 15 методики измерений «Массовая доля ртути в пробах гидробионтов. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии в режиме «холодного пара»».

Начальник отдела 103

Научный сотрудник отдела 103

Б.М. Пашаев

А.С. Кузнецова