
**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)**

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.24.377–
2021**

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АЛЮМИНИЯ, БЕРИЛЛИЯ,
ВАНАДИЯ, ЖЕЛЕЗА, КАДМИЯ, КОБАЛЬТА, МАРГАНЦА,
МЕДИ, МОЛИБДЕНА, НИКЕЛЯ, СВИНЦА, СЕРЕБРА, ХРОМА
И ЦИНКА В ВОДАХ**

**Методика измерений атомно-абсорбционным методом
с электротермической атомизацией проб**

Ростов-на-Дону
2021

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.А. Андреев, канд. хим. наук (руководитель разработки), Т.В. Князева, канд. хим. наук (ответственный исполнитель), В.Е. Котова, канд. хим. наук

3 СОГЛАСОВАН:

- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 29.03.2021;

- с Управлением мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 13.04.2021

4 УТВЕРЖДЁН Руководителем Росгидромета 14.04.2021.

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 19.05.2021 № 137

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ».

Свидетельство об аттестации методики измерений № 377.RA.RU.311345-2021 от 08.06.2021

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации ФГБУ «НПО «Тайфун» 28.04.2021.

ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА РД 52.24.377-2021

7 ВЗАМЕН РД 52.24.377-2008 «Массовая концентрация алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка в водах. Методика выполнения измерений методом атомной абсорбции с прямой электротермической атомизацией проб»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2032 год.

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2021

Право тиражирования и реализации принадлежит ФГБУ «ГХИ»

Содержание

1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Требования к показателям точности измерений.....	3
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам	5
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства	5
4.2 Реактивы и материалы	7
5 Метод измерений.....	8
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды	8
7 Требования к квалификации операторов	9
8 Требования к условиям измерений	9
9 Подготовка к выполнению измерений	9
9.1 Отбор и хранение проб.....	9
9.2 Подготовка вспомогательных устройств и посуды для отбора и хранения проб.....	10
9.3 Приготовление растворов и реактивов	11
9.4 Приготовление градуировочных растворов	12
9.5 Приготовление градуировочных образцов.....	15
9.6 Подготовка спектрофотометра	17
9.7 Установление градуировочных зависимостей	18
9.8 Контроль стабильности градуировочной характеристики	19
10 Порядок выполнения измерений.....	20
10.1 Холостое измерение.....	20
10.2 Выполнение измерений массовой концентрации растворённых форм металлов	21
10.3 Выполнение измерений валового содержания металлов	22
10.4 Устранение мешающих влияний.....	23
11 Обработка результатов измерений.....	24
12 Оформление результатов измерений	24
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	25
13.1 Общие положения	25
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости	25
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб	26
13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок.....	27
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости	28
Приложение А (справочное) Краткая характеристика металлов и их соединений в водах	29
Библиография	36

Введение

Распространение соединений тяжёлых металлов в природной среде обусловлено переносом их в водной среде, перемещением воздушных масс и атмосферных осадков.

Основной природный источник поступления металлов в воды – процессы химического выветривания горных пород и почв, сопровождающиеся их растворением. Антропогенные источники загрязнения водных объектов соединениями металлов – сточные воды и атмосферные выбросы горнодобывающих, металлургических, химических, нефте- и газоперерабатывающих предприятий, тепловых электростанций и др.

Соединения металлов в водной среде в отличие от органических веществ не подвергаются биоразложению, а только перераспределяются между компонентами водного объекта, взаимодействуя с ними. Попадая в живые организмы в повышенных количествах, тяжёлые металлы нарушают процессы жизнедеятельности, вызывают патологические изменения в биохимических структурах. Депонированные в донных отложениях соединения металлов могут переходить в воду, вызывая её вторичное загрязнение. Некоторые тяжёлые металлы (например, кадмий, медь, никель, свинец, хром и цинк) часто определены как приоритетные, подлежащие обязательному контролю. Краткая характеристика металлов и их соединений в водах приведена в приложении А.

Токсичность соединений тяжёлых металлов определяется их химической природой, а также формой нахождения в водной среде, зависящей от многих физико-химических факторов: водородного показателя, солёности, температуры, содержания растворённого кислорода, гуминовых и фульвокислот и т.д. Для одного и того же металла формы нахождения в водной среде: твердофазная (взвешенные и коллоидные частицы) или растворённая – различаются по биологической активности и доступности для водных организмов. К растворённым формам относятся наиболее токсичные и опасные для гидробионтов свободные гидратированные ионы металлов, некоторые водорастворимые неорганические и органические соединения (природного и синтетического характера). Содержание соединений металлов в воде нормируется. Значения предельно допустимых концентраций (далее – ПДК) представлены в таблице 1.

В малозагрязнённых поверхностных водах суши содержание соединений меди, никеля, свинца, хрома и цинка в большинстве случаев находится в пределах от долей до единиц, редко десятков, микрограммов в кубическом дециметре. При наличии в водах значительного количества гуминовых и фульвокислот можно обнаружить более высокие концентрации металлов, особенно железа, меди и никеля. Концентрация соединений ванадия, кадмия, кобальта, молибдена и серебра колеблется в пределах от сотых долей до единиц микрограммов в кубическом дециметре.

Таблица 1 – ПДК металлов в поверхностных водах суши

Нормируемый показатель	ПДК для водных объектов, мг/дм ³	
	хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	рыбохозяйственного значения ¹⁾
Алюминий	0,2	0,04
Бериллий	0,0002 ^{в)}	0,0003
Ванадий	0,1	0,001
Железо	0,3 ^{в)}	0,1
Кадмий	0,001 ^{в)}	0,005
Кобальт	0,1	0,01
Марганец	0,1	0,01
Медь	1,0 ^{в)}	0,001
Молибден	0,07 ^{в)}	0,001
Никель	0,02	0,01
Свинец	0,01	0,006
Серебро	0,05 ^{в)}	-
Хром	0,05 ^{в)}	-
Цинк	1	0,01
¹⁾ – все растворимые в воде формы; ^{в)} – валовое содержание всех форм.		

Концентрации различных форм алюминия, железа и марганца в поверхностных (например, речных) водах особенно подвержены сезонным колебаниям в пределах от единиц до сотен и нескольких тысяч микрограммов в кубическом дециметре. Значительно более высокие концентрации металлов (в том числе, растворённых форм) можно обнаружить в загрязнённых водах, особенно в районах залегания соответствующих руд или местах сброса сточных вод металлургических или металлообрабатывающих предприятий.

Для получения растворённых форм металлов проба воды сразу после отбора должна быть профильтрована через фильтр с размером пор 0,45 мкм. В нефильтрованной пробе определяют суммарное (общее) или валовое содержание металлов. Пробы воды обычно консервируют азотной кислотой до значений водородного показателя менее 2 единиц pH. Кислая среда снижает сорбцию растворённых форм металлов на стенках посуды, в которую помещается проба воды, и препятствует процессам гидролиза соединений металлов при хранении или же способствует переводу взвешенных форм соединений металлов в раствор.

При анализе нефильтрованной пробы воды добавленной при консервации только азотной кислоты может быть недостаточно для перевода всех соединений некоторых металлов, например сульфидов никеля, кобальта и цинка, в растворённую форму. Поэтому для освобождения связанного металла требуется дополнительная подготовка проб – прибавление сильного окислительного агента, например пероксида водорода с последующим нагреванием раствора пробы на электроплитке до обесцвечивания и растворения взвешенных веществ или использование для этой цели лабораторной микроволновой системы разложения проб.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АЛЮМИНИЯ, БЕРИЛЛИЯ, ВАНАДИЯ,
ЖЕЛЕЗА, КАДМИЯ, КОБАЛЬТА, МАРГАНЦА, МЕДИ, МОЛИБДЕНА,
НИКЕЛЯ, СВИНЦА, СЕРЕБРА, ХРОМА И ЦИНКА В ВОДАХ****Методика измерений атомно-абсорбционным методом
с электротермической атомизацией проб**

Дата введения – 2022–01–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации металлов: алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка – в пробах природных и очищенных сточных вод атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией проб.

Диапазоны измерений массовых концентраций металлов приведены в таблице 2.

Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы нормативные ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

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

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 177–88 Водорода перекись. Технические условия

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

ГОСТ 4142–77 Реактивы. Кальций азотнокислый 4-водный. Технические условия

ГОСТ 10929–76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11088–75 Реактивы. Магний азотнокислый 6-водный. Технические условия

ГОСТ 11125–84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

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

ГОСТ 18165–2014 Вода. Методы определения содержания алюминия

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 31956–2012 Вода. Методы определения содержания хрома (VI) и общего хрома

ГОСТ OIML R 76-1–2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

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 57162–2016 Вода. Определение содержания элементов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией

ГОСТ Р 58144–2018 Вода дистиллированная. Технические условия

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

ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

МИ 2881–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание

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;

- нормативных документов по метрологии (МИ) – по ежегодно издаваемому «Перечню нормативных документов в области метрологии», опубликованному 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

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведённых в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазоны измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности $P=0,95$

Наименование металла	Диапазон измерений массовой концентрации металла	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)	Показатель правильности (границы систематической погрешности)	Показатель точности (границы абсолютной погрешности)
	X , мкг/дм ³	σ_r , мкг/дм ³	σ_R , мкг/дм ³	$\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	$\pm\Delta$, мкг/дм ³
Алюминий	От 6,0 до 1500 включ.	$0,1+0,05 \cdot X$	$0,2+0,08 \cdot X$	$0,2+0,05 \cdot X$	$0,6+0,17 \cdot X$
Бериллий	От 0,2 до 100 включ.	$0,03+0,03 \cdot X$	$0,05+0,07 \cdot X$	$0,04+0,05 \cdot X$	$0,10+0,14 \cdot X$
Ванадий	От 2,0 до 500 включ.	$0,3+0,05 \cdot X$	$0,4+0,08 \cdot X$	$0,2+0,06 \cdot X$	$0,7+0,17 \cdot X$
Железо	От 10 до 200 включ. ¹⁾ Св. 200 до 3600 включ. ²⁾	$1+0,07 \cdot X$	$1+0,10 \cdot X$	$1+0,07 \cdot X$	$2+0,19 \cdot X$
Кадмий	От 0,10 до 50 включ.	$0,01+0,03 \cdot X$	$0,02+0,05 \cdot X$	$0,02+0,02 \cdot X$	$0,05+0,10 \cdot X$
Кобальт	От 2,0 до 1000 включ.	$0,3+0,05 \cdot X$	$0,5+0,07 \cdot X$	$0,4+0,06 \cdot X$	$1,0+0,14 \cdot X$
Марганец	От 1,0 до 15,0 включ. ³⁾ Св. 15,0 до 100 включ. ⁴⁾	$0,1+0,04 \cdot X$	$0,1+0,06 \cdot X$	$0,1+0,04 \cdot X$	$0,2+0,12 \cdot X$
Медь	От 1,0 до 750 включ.	$0,1+0,06 \cdot X$	$0,1+0,09 \cdot X$	$0,1+0,06 \cdot X$	$0,2+0,19 \cdot X$

Окончание таблицы 2

Наименование металла	Диапазон измерений массовой концентрации металла	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)	Показатель правильности (границы систематической погрешности)	Показатель точности (границы абсолютной погрешности)
	X , мкг/дм ³	σ_r , мкг/дм ³	σ_R , мкг/дм ³	$\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	$\pm\Delta$, мкг/дм ³
Молибден	От 1,0 до 1000 включ.	$0,1+0,05 \cdot X$	$0,2+0,08 \cdot X$	$0,1+0,05 \cdot X$	$0,6+0,17 \cdot X$
Никель	От 5,0 до 1500 включ.	$0,7+0,04 \cdot X$	$1+0,06 \cdot X$	$0,6+0,04 \cdot X$	$2+0,12 \cdot X$
Серебро	От 0,02 до 100 включ.	$0,05 \cdot X$	$0,07 \cdot X$	$0,01+0,05 \cdot X$	$0,01+0,14 \cdot X$
Свинец	От 2,0 до 750 включ.	$0,3+0,04 \cdot X$	$0,5+0,06 \cdot X$	$0,2+0,05 \cdot X$	$1+0,12 \cdot X$
Хром	От 1,0 до 750 включ.	$0,1+0,07 \cdot X$	$0,1+0,10 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,4+0,22 \cdot X$
Цинк	От 2,0 до 1000 включ.	$0,3+0,05 \cdot X$	$0,5+0,08 \cdot X$	$0,6+0,04 \cdot X$	$1+0,17 \cdot X$
¹⁾ Для измерений по линии с длиной волны $\lambda = 248,3$ нм; ²⁾ Для измерений по линии с длиной волны $\lambda = 372,0$ нм; ³⁾ Для измерений по линии с длиной волны $\lambda = 279,5$ нм; ⁴⁾ Для измерений по линии с длиной волны $\lambda = 403,1$ нм.					

3.2 Пределы обнаружения металлов в водах водных объектов по настоящему руководящему документу приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Пределы обнаружения металлов в поверхностных водах суши

Наименование металла	Предел обнаружения, мкг/дм ³	Наименование металла	Предел обнаружения, мкг/дм ³
Алюминий	4	Медь	0,5
Бериллий	0,2	Молибден	1
Ванадий	1	Никель	4
Железо	4	Свинец	1
Кадмий	0,1	Серебро	0,02
Кобальт	1	Хром	0,5
Марганец	0,4	Цинк	1
Примечание – Для железа измерение по линии с длиной волны $\lambda = 248,3$; для марганца измерение по линии с длиной волны $\lambda = 279,5$ нм			

3.3 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

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

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Атомно-абсорбционный спектрофотометр любого типа с электротермическим атолизатором (АА-6200, АА-7000, Agilent-240, Analyst-400, Solaar S2, Savant-AA.Z и др.) или спектрометр (МГА-915, Квант-Z, Квант-Z.ЭТА и др.) (далее – спектрофотометр), снабжённый корректором неселективного поглощения фона и комплектом спектральных ламп с полым катодом или другого типа.

4.1.2 Графитовые трубки (далее – кюветы) с пиролитическим покрытием к электротермическому атолизатору спектрофотометра.

4.1.3 Графитовые кюветы из высокоплотного графита к электротермическому атолизатору спектрофотометра типа АА-7000.

4.1.4 Весы неавтоматического действия (лабораторные) высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1, действительная цена деления (шкалы) 0,001 г.

4.1.5 Государственный стандартный образец состава раствора ионов алюминия (III) ГСО 7269–96 или 7927–2001 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1,0 % (далее – ГСО).

4.1.6 Государственный стандартный образец состава раствора ионов бериллия (II) ГСО 7759–2000 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 %.

4.1.7 Государственный стандартный образец состава раствора ионов ванадия (V) ГСО 7267–96 или 7774–2000 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1,0 и 1 % соответственно.

4.1.8 Государственный стандартный образец состава раствора ионов железа (III) ГСО 7254–96 или 7835–2000 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1,0 %.

4.1.9 Государственный стандартный образец состава раствора ионов кадмия (II) ГСО 7773–2000 или 7874–2000 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 и 1,0 % соответственно.

4.1.10 Государственный стандартный образец состава раствора ионов кобальта (II) ГСО 7268–96 или 7880–2001 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1,0 %.

4.1.11 Государственный стандартный образец состава раствора ионов марганца (II) ГСО 7266–96 или 7876–2000 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1,0 %.

4.1.12 Государственный стандартный образец состава раствора ионов меди (II) ГСО 7255–96 или 7836–2000 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1,0 %.

4.1.13 Государственный стандартный образец состава раствора ионов молибдена (VI) ГСО 7768–2000 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1,0 %.

4.1.14 Государственный стандартный образец состава раствора ионов никеля (II) ГСО 7265–96 или 7873–2000 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1,0 %.

4.1.15 Государственный стандартный образец состава раствора ионов свинца (II) ГСО 7252–96 или 7877–2000 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1,0 %.

4.1.16 Государственный стандартный образец состава раствора ионов серебра (I) ГСО 9727–2010 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1,0 %.

4.1.17 Государственный стандартный образец состава раствора ионов хрома (VI) ГСО 7781–2000 или 7834–2000 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 и 1,0 % соответственно.

4.1.18 Государственный стандартный образец состава раствора ионов цинка (II) ГСО 7256–96 или 7837–2000 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1,0 %.

4.1.19 Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770, вместимостью: 25 см³ – 4 шт., 50 см³ – 10 шт., 100 см³ – 16 шт., 250 см³ – 4 шт., 500 см³ – 2 шт.

4.1.20 Пипетки градуированные 2-го класса точности, типа 1 или 3, исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227, вместимостью: 1 см³ – 11 шт., 2 см³ – 5 шт., 5 см³ – 5 шт., 10 см³ – 5 шт.

4.1.21 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 1 или 2 по ГОСТ 29169, вместимостью: 5 см³ – 5 шт., 10 см³ – 2 шт., 20 см³ – 2 шт., 25 см³ – 2 шт.

4.1.22 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770, вместимостью: 250 см³ – 2 шт., 500 см³ – 1 шт., 1000 см³ – 1 шт.

4.1.23 Пробирки пластиковые градуированные конические с закручивающимися крышками или аналогичные любого типа, вместимостью: 5 см³ – 10 шт. 10 см³ – 1 шт.

4.1.24 Дозаторы пипеточные автоклавируемые с фиксированными и переменными объёмами доз, одноканальные по [1] (далее – дозаторы) с объёмом дозирования: от 5 до 50 мм³ – 1 шт., от 40 до 200 мм³ – 1 шт., от 200 до 1000 мм³ – 1 шт.

4.1.25 Наконечники пластиковые для дозаторов.

4.1.26 Стаканы типа В, исполнения 1, из стекла группы ТХС по ГОСТ 25336, вместимостью: 50 см³ – 4 шт., 100 см³ – 4 шт., 400 см³ – 1 шт., 600 см³ – 1 шт.

4.1.27 Воронки лабораторные типа В, из стекла группы ХС по ГОСТ 25336, диаметром 36 или 56 мм, или пластиковые, диаметром 50 мм – 2 шт.

4.1.28 Колбы конические Кн, исполнения 1, из стекла группы ТС по ГОСТ 25336, вместимостью: 50 см³ – 4 шт., 100 см³ – 4 шт.

4.1.29 Посуда пластиковая для отбора проб и хранения растворов, с закручивающимися крышками с уплотнительными силиконовыми прокладками, вместимостью 0,25, 0,5 и 1 дм³.

4.1.30 Посуда стеклянная (из темного стекла) с плотно закрывающимися пробками, для хранения растворов вместимостью 0,1 дм³.

4.1.31 Установка для фильтрования при разрежении любого типа, например, фирмы Sartorius, каталожный номер 16673 или фирмы NALGENE, каталожный номер 9046062 или аналогичная, с использованием мембранного фильтра, 0,45 мкм.

4.1.32 Центрифуга настольная ОПн-3 или аналогичная со скоростью вращения до 3000 об/мин.

4.1.33 Бидистиллятор стеклянный БС или аналогичный любого типа. Допускается использовать систему получения воды для лабораторного анализа степени чистоты 1 или 2 по ГОСТ Р 52501 с использованием ионообменных смол любого типа (фирмы Merck Millipore «Simplicity» или аналогичная) или установку для перегонки дистиллированной воды из стекла группы ТС (плоскодонная колба типа П исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 или 2000 см³, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 29/32-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ исполнения 1 с взаимозаменяемыми конусами 14/23, длиной не менее 400 мм, аллонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336.

4.1.34 Электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919.

4.1.35 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Кислота азотная по ГОСТ 11125, ос.ч.18-4.

4.2.2 Палладиевый матричный модификатор для графитовой поверхности категории 107289 (производства фирмы Merck) или аналогичный, с концентрацией палладия 10 г/дм³ или палладий азотнокислый (нитрат палладия), раствор, содержащий 500 г/дм³ палладия, по [2], ч.

4.2.3 Кальций азотнокислый (нитрат кальция) 4-водный по ГОСТ 4142, х.ч. или ч.д.а. или аналогичный импортный.

4.2.4 Магний азотнокислый (нитрат магния) 6-водный по ГОСТ 11088, ч.д.а.

4.2.5 Водорода перекись по ГОСТ 177, медицинская; или пероксид водорода по ГОСТ 10929, х.ч. или по [3], ос. ч.

4.2.6 Аргон сжатый в баллонах по [4], высокой чистоты, с объёмной долей аргона не менее 99,998 %.

4.2.7 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

4.2.8 Мембрана «Владипор» типа МФАС-ОС-2, 0,45 мкм, диаметр диска 47 мм по [5] (далее – мембранный фильтр) или другого типа с равноценными характеристиками.

4.2.9 Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по [6].

4.2.10 Универсальная индикаторная бумага (pH 0-12) по [7].

Примечание – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в п.4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации металлов атомно-абсорбционным методом основано на поглощении атомным паром пробы резонансного излучения лампы с полым катодом (ЛПК) на длине волны аналитической линии определяемого металла. Измеряемая при этом атомная абсорбция (далее – атомное поглощение) алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка пропорциональна массовой концентрации металла в анализируемом растворе.

Атомизация раствора пробы выполняется в нагреваемой электрическим током графитовой кювете атомизатора спектрофотометра в потоке инертного газа аргона.

Для увеличения температуры озоления атомизируемой пробы и разделения сигналов селективного атомного и фонового поглощения многих элементов используют химические модификаторы (модификаторы матрицы).

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка в пробах соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 1, 2 и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Определение следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

6.5 Оператор, выполняющий измерения, должен знать правила безопасности при работе с электрооборудованием и инертными сжатыми газами.

6.6 Кислотные растворы после выполнения анализа многократно разбавляют водой и нейтрализуют прибавлением соды или щелочи перед сливом в канализацию.

6.7 Дополнительные требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица с высшим профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее 6 мес, или со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее 1 года, прошедшие соответствующую подготовку для работы с электрооборудованием и сжатыми газами, освоившие средства измерений, вспомогательные устройства и методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °C 22 ± 5 ;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.).....от 84,0 до 106,7
(от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °C, %, не более 80;
- напряжение в сети, В 220 ± 22 ;
- частота переменного тока в сети питания, Гц 50 ± 1 .

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 59024. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 59024. В ходе отбора, консервации и/или фильтрования следует исключить контакт пробы с металлическими и резиновыми поверхностями.

9.1.2 Для определения растворённых форм металлов используют фильтрованную пробу. Для этого воду как можно быстрее после отбора (не позже 4 ч) фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, подго-

товленный по 9.2.2. Первые порции фильтрата (не менее 50 см³) используют для промывания приёмного стакана фильтровальной установки и транспортной тары, затем отбрасывают. Перед заполнением транспортную тару ополаскивают не менее двух раз анализируемой водой. Объём пробы для выполнения анализа не менее 100 см³.

9.1.3 Для определения валового содержания металлов используют нефильтрованную пробу воды. Перед заполнением транспортную тару ополаскивают не менее двух раз анализируемой водой. Объём пробы для выполнения анализа не менее 200 см³.

9.1.4 Каждую пробу (вне зависимости от определяемой формы металла) консервируют добавлением азотной кислоты (1:1) из расчёта 1 см³ на каждые 100 см³ воды и проверяют значение водородного показателя с помощью универсальной индикаторной бумаги. Если значение будет более 2 единиц pH, добавляют по каплям необходимое количество кислоты до достижения указанного значения водородного показателя. Подкисленную таким образом пробу тщательно перемешивают, дают постоять не менее 2 ч перед выполнением измерений.

9.1.5 Законсервированные пробы хранят до выполнения анализа в плотно закрытой пластиковой посуде не более 1 мес. Пробы не должны подвергаться воздействию прямого солнечного света.

9.2 Подготовка вспомогательных устройств и посуды для отбора и хранения проб

9.2.1 Установку для фильтрования и посуду, предназначенную для транспортирования и хранения проб, перед использованием тщательно отмывают раствором азотной кислоты (1:1) и ополаскивают последовательно дистиллированной водой и очищенной водой. Не допускается обрабатывать посуду смесями, содержащими хром.

9.2.2 Мембранные фильтры кипятят в течение 10 мин в 1 %-ном растворе азотной кислоты, раствор кислоты сливают. Фильтры заливают водой, очищенной по 9.3.1, нагревают до кипения, сливают воду. И повторяют кипячение с новой порцией очищенной воды.

9.2.3 Бумажные фильтры «синяя лента» складывают конусом по форме воронки и помещают в неё. Воронку выбирают таким образом, чтобы свернутый фильтр, полностью помещался в воронку. Воронку устанавливают в стакан или колбу. Допускается при промывании фильтров применять другую посуду. Фильтр в воронке до краёв заливают 1 %-ной азотной кислотой, после промывания кислотой фильтры таким же образом дважды обрабатывают очищенной водой. Фильтр высушивают на воздухе досуха, вынимают из воронки. Подготовленные фильтры хранят в закрытых чашках Петри.

9.3 Приготовление растворов и реактивов

9.3.1 Очищенная вода

Очищенную воду получают перегонкой дистиллированной воды в стеклянной или кварцевой установке.

Собирают установку для перегонки в соответствии с 4.1.33. В плоскодонную колбу помещают 1000 см^3 дистиллированной воды. Колбу устанавливают на электроплитку, подсоединяют холодильник типа ХПТ, нагревают до кипения и перегоняют воду, отбрасывая первые 50 см^3 .

Допускается проводить обработку дистиллированной воды с использованием систем очистки воды или бидистиллятора в соответствии с инструкциями по эксплуатации.

Для проверки степени чистоты очищенной воды поступают в соответствии с 9.1.4 и выполняют измерения по 10.2.1 или 10.2.3 в зависимости от применяемого оборудования. Измеренная массовая концентрация металла в очищенной воде не должна превышать значение предела обнаружения определяемого металла (см. таблицу 3).

Срок хранения очищенной воды в плотно закрытой пластиковой посуде не более 14 сут.

9.3.2 Раствор азотной кислоты, 1:1

В стакан вместимостью 600 см^3 помещают 250 см^3 очищенной воды, затем мерным цилиндром приливают 250 см^3 концентрированной азотной кислоты. Полученный раствор хранят в пластиковой плотно закрытой посуде не более 12 мес.

9.3.3 Раствор азотной кислоты, 1 %-ный

В химический стакан вместимостью 400 см^3 к 250 см^3 очищенной воды градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 прибавляют $3,7\text{ см}^3$ концентрированной азотной кислоты, перемешивают. Полученный раствор хранят в пластиковой плотно закрытой посуде не более 12 мес.

9.3.4 Раствор азотной кислоты, 0,1 моль/дм³

В мерной колбе вместимостью 500 см^3 к 200 см^3 очищенной воды градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 добавляют $3,2\text{ см}^3$ концентрированной азотной кислоты, доводят до метки на колбе очищенной водой, перемешивают. Полученный раствор хранят в пластиковой плотно закрытой посуде не более 1 мес.

9.3.5 Химический модификатор (модификатор матрицы)

9.3.5.1 Раствор нитрата палладия с массовой концентрацией ионов палладия 10 г/дм³ (модификатор Pd)

Пипеткой с одной отметкой вместимостью 1 см³ переносят 1 см³ раствора нитрата палладия с концентрацией палладия 500 г/дм³ в мерную колбу вместимостью 50 см³, прибавляют 3,7 см³ концентрированной азотной кислоты градуированной пипеткой вместимостью 5 см³. Доводят объем в колбе до метки очищенной водой и перемешивают. Полученный раствор хранят в пластиковой плотно закрытой посуде не более 12 мес.

9.3.5.2 Раствор нитрата кальция с массовой концентрацией ионов кальция 10 г/дм³ (модификатор Ca)

Навеску нитрата кальция массой 0,29 г количественно переносят в пластиковую градуированную пробирку вместимостью 5 см³, растворяют в 2 см³ очищенной воды, прибавляют 0,7 см³ концентрированной азотной кислоты с помощью градуированной пипетки вместимостью 1 см³, доводят объем раствора очищенной водой в пробирке до 5 см³, перемешивают. Срок хранения полученного раствора в пластиковой плотно закрытой посуде не ограничен.

9.3.5.3 Раствор нитрата магния с массовой концентрацией ионов магния 10 г/дм³ (модификатор Mg)

Навеску нитрата магния массой 1,04 г количественно переносят в пластиковую градуированную пробирку вместимостью 10 см³, растворяют в 5 см³ очищенной воды, градуированной пипеткой вместимостью 2 см³ прибавляют 1,4 см³ концентрированной азотной кислоты, доводят объем раствора очищенной водой в пробирке до 10 см³, перемешивают. Срок хранения полученного раствора в пластиковой плотно закрытой посуде не ограничен.

9.4 Приготовление градуировочных растворов

9.4.1 Основные растворы с массовой концентрацией ионов алюминия, ванадия, железа, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка 10,0 мг/дм³

Основные растворы ионов алюминия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка готовят из соответствующих ГСО с массовой концентрацией ионов металла 1,0 мг/см³.

Вскрывают соответствующую ампулу и её содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают $1,0 \text{ см}^3$ образца чистой сухой градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 . Добавляют 1 см^3 концентрированной азотной кислоты, доводят объём до метки на колбе очищенной водой, перемешивают. Массовая концентрация ионов алюминия, ванадия, железа, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка в каждом из основных растворов составляет $10,0 \text{ мг/дм}^3$. Если массовая концентрация ионов металла в ГСО не равна точно $1,0 \text{ мг/см}^3$, рассчитывают фактическую массовую концентрацию ионов металла в основном растворе соответственно концентрации конкретного образца. Полученную фактическую массовую концентрацию ионов металла в основном растворе в дальнейшем используют для расчёта значений концентраций в градуировочных растворах и градуировочных образцах.

Основные растворы ионов алюминия, ванадия, железа, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка хранят в плотно закрытой пластиковой посуде не более 3 мес.

9.4.2 Градуировочные растворы с массовой концентрацией ионов алюминия, ванадия, железа, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка $1,00 \text{ мг/дм}^3$

Для приготовления градуировочного раствора ионов металла пипеткой с одной отметкой отбирают $5,0 \text{ см}^3$ соответствующего основного градуировочного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , доводят объём до метки на колбе раствором азотной кислоты, $0,1 \text{ моль/дм}^3$, перемешивают. Массовая концентрация ионов алюминия, ванадия, железа, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка в каждом из градуировочных растворов составляет $1,0 \text{ мг/дм}^3$.

Градуировочные растворы ионов алюминия, ванадия, железа, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка хранят в плотно закрытой пластиковой посуде не более 1 мес.

9.4.3 Основной раствор с массовой концентрацией ионов бериллия $1,0 \text{ мг/дм}^3$

Основной раствор ионов бериллия готовят из ГСО с массовой концентрацией ионов металла $0,1 \text{ мг/см}^3$.

Вскрывают ампулу и её содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают $1,0 \text{ см}^3$ образца чистой сухой градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят объём до метки на колбе раствором азотной кислоты, $0,1 \text{ моль/дм}^3$, перемешивают. Массовая концентрация ионов бериллия в основном растворе составляет $1,00 \text{ мг/дм}^3$. Если массовая

концентрация ионов металла в ГСО не равна точно $0,1 \text{ мг/см}^3$, рассчитывают фактическую массовую концентрацию ионов металла в основном растворе соответственно концентрации конкретного образца.

Основной раствор ионов бериллия хранят в плотно закрытой пластиковой посуде не более 1 мес.

9.4.4 Градуировочный раствор с массовой концентрацией ионов бериллия $0,100 \text{ мг/дм}^3$

Для приготовления градуировочного раствора ионов бериллия пипеткой с одной отметкой отбирают $5,0 \text{ см}^3$ основного градуировочного раствора ионов бериллия, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , доводят объём до метки на колбе раствором азотной кислоты, $0,1 \text{ моль/дм}^3$, перемешивают. Массовая концентрация ионов бериллия в градуировочном растворе составляет $0,100 \text{ мг/дм}^3$.

Градуировочный раствор ионов бериллия хранят в плотно закрытой пластиковой посуде не более 1 мес.

9.4.5 Градуировочный раствор с массовой концентрацией ионов молибдена $1,00 \text{ мг/дм}^3$

Градуировочный раствор ионов молибдена готовят из ГСО с массовой концентрацией ионов металла $0,1 \text{ мг/см}^3$.

Вскрывают ампулу и её содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают $0,5 \text{ см}^3$ образца чистой сухой градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , доводят объём раствора до метки на колбе раствором азотной кислоты, $0,1 \text{ моль/дм}^3$, перемешивают. Массовая концентрация ионов молибдена в градуировочном растворе составляет $1,00 \text{ мг/дм}^3$. Если массовая концентрация ионов молибдена в ГСО не равна точно $0,1 \text{ мг/см}^3$, рассчитывают массовую концентрацию ионов молибдена в основном растворе соответственно концентрации конкретного образца.

Градуировочный раствор ионов молибдена хранят в плотно закрытой пластиковой посуде не более 1 мес.

9.4.6 Основные растворы с массовой концентрацией ионов кадмия и серебра $10,0 \text{ мг/дм}^3$

Основные растворы ионов кадмия и серебра готовят из соответствующих ГСО с массовой концентрацией ионов металла $1,0 \text{ мг/см}^3$.

Вскрывают соответствующую ампулу и её содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают $1,0 \text{ см}^3$ образца чистой сухой градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят объём до метки на колбе рас-

твором азотной кислоты, $0,1 \text{ моль/дм}^3$, перемешивают. Массовая концентрация ионов кадмия и серебра в каждом из основных растворов составляет $10,0 \text{ мг/дм}^3$. Если массовая концентрация ионов металла в ГСО не равна точно $1,0 \text{ мг/см}^3$, рассчитывают фактическую массовую концентрацию ионов металла в основном растворе соответственно концентрации конкретного образца.

Основной раствор ионов кадмия хранят в плотно закрытой пластиковой посуде не более 3 мес.

Основной раствор ионов серебра хранят в плотно закрытой склянке тёмного стекла не более 14 сут.

9.4.7 Градуировочные растворы с массовой концентрацией ионов кадмия и серебра $0,100 \text{ мг/дм}^3$

Для приготовления градуировочного раствора ионов металла градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают $1,0 \text{ см}^3$ соответствующего основного градуировочного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят объём до метки на колбе раствором азотной кислоты, $0,1 \text{ моль/дм}^3$, перемешивают. Массовая концентрация ионов кадмия и серебра в каждом из градуировочных растворов составляет $0,100 \text{ мг/дм}^3$.

Градуировочные растворы ионов кадмия хранят в плотно закрытой пластиковой посуде не более 14 сут.

Градуировочные растворы ионов серебра хранят в плотно закрытой склянке тёмного стекла не более 5 сут.

9.5 Приготовление градуировочных образцов

9.5.1 Для приготовления градуировочных образцов используют градуировочные растворы ионов алюминия, ванадия, железа, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, хрома и цинка с массовыми концентрациями $1,00 \text{ мг/дм}^3$ и градуировочные растворы ионов бериллия, кадмия и серебра с массовыми концентрациями $0,100 \text{ мг/дм}^3$.

9.5.2 Градуированными пипетками вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3 и пипеткой с одной отметкой вместимостью 20 см^3 отбирают объёмы градуировочных растворов ионов металлов, указанных в таблице 4, переносят их в мерные колбы вместимостью 100 см^3 , доводят до метки раствором азотной кислоты, $0,1 \text{ моль/дм}^3$, перемешивают. При приготовлении градуировочных образцов следует использовать пипетки с номинальной вместимостью, наиболее близкой к отмеряемым аликвотам (например, для аликвоты объёмом $4,0 \text{ см}^3$ берут градуированную пипетку вместимостью 5 см^3 , а не вместимостью 10 см^3).

Массовые концентрации ионов металлов в градуировочных образцах приведены в таблице 5.

Таблица 4 – Объёмы градуировочных растворов ионов металлов, используемые для приготовления градуировочных образцов

Наименование металла	Объём градуировочных растворов по номерам градуировочных образцов, см ³				
	1	2	3	4	5
Алюминий	0,6	1,0	2,0	4,0	6,0
Бериллий	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0
Ванадий	0,2	1,0	2,5	5,0	10,0
Железо ¹⁾	1,0	2,0	3,0	5,0	10,0
Железо ²⁾	1,0	5,0	8,0	10,0	20,0
Кадмий	0,1	0,25	0,5	1,0	2,0
Кобальт	0,2	0,5	1,0	2,5	4,0
Марганец ³⁾	0,1	0,25	0,5	0,8	1,0
Марганец ⁴⁾	1,0	2,5	5,0	8,0	10,0
Медь	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0
Молибден	0,1	0,5	1,0	2,5	5,0
Никель	0,5	1,0	1,5	2,0	5,0
Свинец	0,2	0,5	1,0	2,0	2,5
Серебро	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0
Хром	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Цинк	0,2	0,5	0,8	1,0	1,5
¹⁾ Для измерений по линии с длиной волны $\lambda = 248,3$ нм; ²⁾ Для измерений по линии с длиной волны $\lambda = 372,0$ нм; ³⁾ Для измерений по линии с длиной волны $\lambda = 279,5$ нм; ⁴⁾ Для измерений по линии с длиной волны $\lambda = 403,1$ нм.					

Таблица 5 – Массовые концентрации ионов металлов в градуировочных образцах

Наименование металла	Массовая концентрация ионов металлов по номерам градуировочных образцов, мкг/дм ³				
	1	2	3	4	5
Алюминий	6,0	10	20	40	60
Бериллий	0,20	0,50	1,0	2,0	4,0
Ванадий	2,0	10	25	50	100
Железо ¹⁾	10	20	30	50	100
Железо ²⁾	10	50	80	100	200
Кадмий	0,10	0,25	0,50	1,0	2,0
Кобальт	2,0	5,0	10	25	40
Марганец ³⁾	1,0	2,5	5,0	8,0	10
Марганец ⁴⁾	10	25	50	80	100
Медь	1,0	5,0	10	15	20
Молибден	1,0	5,0	10	25	50
Никель	5,0	10	15	20	25
Свинец	2,0	5,0	10	20	25
Серебро	0,20	0,5	1,0	2,0	4,0
Хром	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Цинк	2,0	5,0	8,0	10	15
¹⁾ Для измерений по линии с длиной волны $\lambda = 248,3$ нм; ²⁾ Для измерений по линии с длиной волны $\lambda = 372,0$ нм; ³⁾ Для измерений по линии с длиной волны $\lambda = 279,5$ нм; ⁴⁾ Для измерений по линии с длиной волны $\lambda = 403,1$ нм.					

9.5.3 Если массовая концентрация ионов металла в градуировочных растворах не равна точно $1,0 \text{ мг/дм}^3$ или $0,1 \text{ мг/дм}^3$, рассчитывают массовую концентрацию ионов металла в градуировочных образцах в соответствии с массовой концентрацией в конкретном градуировочном растворе.

9.5.4 Приготовление градуировочных образцов выполняют только для металлов, определяемых в анализируемой пробе воды.

9.5.5 Градуировочные образцы ионов металлов используют в день приготовления.

9.6 Подготовка спектрофотометра

9.6.1 Спектрофотометр готовят к работе в соответствии с техническим описанием или руководством по эксплуатации.

Для определения алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка в спектрофотометре устанавливают соответствующую лампу с полым катодом, настраивают её оптимальный режим работы, ток лампы и ширину спектральной щели монохроматора, юстируют положение лампы по максимуму интенсивности излучения в соответствии с руководством по эксплуатации. Расход аргона устанавливают в соответствии с рекомендациями производителя спектрофотометра или согласно инструкции по эксплуатации.

Условия выполнения измерений массовой концентрации металлов приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Условия выполнения измерений массовой концентрации металлов атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией

Наименование металла	Длина волны аналитической линии, нм	Ток ЛПК, мА	Ширина щели, нм	Графитовая кювета атомизатора
Алюминий	309,3	10	0,7	С пиропокрытием
Бериллий	234,9	16	0,7	Высокоплотная*
Ванадий	318,4	10	0,7	С пиропокрытием
Железо	248,3 или 372,0	12	0,2	С пиропокрытием
Кадмий	228,8	8	0,7	Высокоплотная
Кобальт	240,7	12	0,2	С пиропокрытием
Марганец	279,5 или 403,1	10	0,2	С пиропокрытием
Медь	324,8	6	0,5	С пиропокрытием
Молибден	313,3	10	0,7	С пиропокрытием
Никель	232,0	12	0,2	С пиропокрытием
Свинец	283,3	10	0,7	Высокоплотная
Серебро	328,1	10	0,7	Высокоплотная
Хром	357,9	10	0,7	С пиропокрытием
Цинк	213,9	8	0,7	С пиропокрытием
* При использовании спектрофотометра АА-7000 или аналогичного				

9.6.2 Для выполнения измерений атомно-абсорбционным методом в режиме электротермической атомизации применяют соответствующую определяемому металлу температурную программу нагрева атомизатора спектрофотометра.

Согласно рекомендациям производителя в атомизаторе размещают графитовую кювету в соответствии с таблицей 6 и выполняют специальную программу «Очистка», при этом измеренное значение атомного поглощения не должно превышать значения 0,01. Если полученное значение превышено, процедуру очистки повторяют до достижения требуемого значения атомного поглощения. Программу «Очистка» также выполняют после замены графитовой кюветы в атомизаторе спектрофотометра и при переходе от выполнения измерений больших концентраций металлов к меньшим.

Примечание – Очистку графитовой кюветы допускается проводить атомизацией введённой аликвоты раствора азотной кислоты, 0,1 моль/дм³.

9.6.3 Введение аликвоты пробы в графитовую кювету атомизатора (далее – дозирование) выполняют автоматически или ручным способом с помощью дозатора в соответствии с комплектацией прибора и руководством по эксплуатации. Перед дозированием новой пробы пластиковый наконечник дозатора обязательно промывают очищенной водой. Наконечник можно использовать, пока его поверхность остаётся гидрофобной.

9.7 Установление градуировочных зависимостей

9.7.1 Для установления градуировочных зависимостей алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка выполняют не менее трёх измерений холостого опыта (в соответствии с 10.1.5 аналитического сигнала (атомного поглощения) и не менее двух измерений при атомизации градуировочных образцов в порядке возрастания их концентраций в соответствии с 10.2.1 или 10.2.3. Полученные результаты измерений усредняют, если они отличаются друг от друга не более чем на 25 % по отношению к среднему значению. Среднее арифметическое значение атомного поглощения холостого опыта вычитают из среднего арифметического значения атомного поглощения каждого из градуировочных образцов. Допускается выполнять эту процедуру с помощью программного обеспечения спектрофотометра.

9.7.2 Градуировочные зависимости атомного поглощения от массовой концентрации металла рассчитывают для каждого из металлов методом наименьших квадратов с помощью программного обеспечения спектрофотометра, используя средние арифметические значения аналитического сигнала.

9.7.3 Градуировочные зависимости устанавливают перед анализом каждой серии проб, а также после замены спектральной лампы или графитовой кюветы в спектрофотометре.

9.8 Контроль стабильности градуировочной характеристики

9.8.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики для каждого из металлов проводят в процессе выполнения измерений периодически для каждой группы проб (от 10 до 15 шт.). Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости и приготовленные в соответствии с 9.5 (не менее 3 для каждого из металлов). Массовая концентрация одного из образцов должна быть максимальной в соответствии с таблицей 5.

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующего условия для всех используемых для контроля градуировочных образцов

$$|X_{\Gamma} - C_{\Gamma}| \leq 2\sigma_R, \quad (1)$$

где X_{Γ} – результат контрольного измерения массовой концентрации металла, мкг/дм³;

C_{Γ} – приписанное образцу значение массовой концентрации металла, мкг/дм³;

σ_R – показатель воспроизводимости для концентрации C_{Γ} , мкг/дм³ (в соответствии с таблицей 2).

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочный образец вновь не будет удовлетворять условию (1), повторяют настройку спектрофотометра в соответствии с 9.6, устанавливают новую градуировочную зависимость.

При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации металла в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это свидетельствует о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется повторить настройку спектрофотометра в соответствии с 9.6, установить новую градуировочную зависимость.

9.8.2 Для контроля постоянства условий атомизации проб периодически, через серию циклов атомизации (от 40 до 50 шт.), измеряют атомное поглощение градуировочного образца с максимальной концентрацией ионов металла. Если полученный результат оказывается заниженным на значение, превышающее предел воспроизводимости R (см. 14.1) от-

носителем значения, полученного в соответствии с 9.7.1, измерение повторяют. При повторном получении заниженного результата измерения градуировочного образца производят замену графитовой кюветы атомизатора, и устанавливают градуировочные зависимости по 9.7.3.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Холостое измерение

10.1.1 Холостое измерение проводят при анализе каждой серии проб воды. Алгоритм выполнения выбирают в зависимости от определяемой формы металла (растворённая или валовая).

10.1.2 При выполнении измерения растворённых форм металлов холостое определение проводят следующим образом. Очищенную воду фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, аналогично обработке проб воды в соответствии с 9.1.2. Объём очищенной воды для выполнения холостого измерения – 100 см³. Далее пробу консервируют в соответствии с 9.1.4.

10.1.3 Выполнение холостого измерения проводят аналогично анализируемым пробам в соответствии с 10.2.

10.1.4 При выполнении измерения валового содержания металлов холостое определение проводят следующим образом. Очищенную воду консервируют в соответствии с 9.1.4. Объём очищенной воды для выполнения холостого измерения – 100 см³. Пипеткой с одной отметкой отбирают две аликвоты объёмом 25,0 см³ пробы подготовленной таким образом воды. Каждую аликвоту переносят в коническую колбу или термостойкий стакан вместимостью 50 или 100 см³, градуированными пипетками вместимостью 1 см³ добавляют 1,0 см³ концентрированной азотной кислоты и 0,5 см³ пероксида водорода. Нагревают на электроплитке не менее 1 ч, не допуская кипения, до получения упаренного объёма от 15 до 20 см³ раствора. Охлаждённую до комнатной температуры жидкость переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³, ополаскивают колбу или стакан дважды небольшими порциями очищенной воды, собирая промывные воды в ту же мерную колбу. Доводят раствор до метки на колбе очищенной водой, тщательно перемешивают. Далее поступают в соответствии с 10.2.

10.1.5 Выполнение холостого измерения (опыта) при построении градуировочной зависимости проводят в соответствии с 10.2, используя вместо холостой пробы раствор азотной кислоты, 0,1 моль/дм³.

10.1.6 Если массовые концентрации металлов, полученные в результате холостого определения, превышают значения пределов обнаружения (в соответствии с таблицей 3), поочерёдно заменяют используемые реактивы до выявления источника загрязнения. Для загрязнённого реактива изменяют способ очистки (если возможно) или заменяют реактив.

10.2 Выполнение измерений массовой концентрации растворённых форм металлов

10.2.1 Для выполнения измерений анализируемую пробу отфильтрованной подкисленной воды дозируют в графитовую кювету атомизатора спектрофотометра с помощью ручного или автоматического дозатора в соответствии с руководством по его эксплуатации и 9.6.2. Выполняют два параллельных измерения массовой концентрации каждого из металлов в пробе. Полученные результаты обрабатывают в соответствии с 13.2. Допускается выполнять эту процедуру с помощью программного обеспечения спектрофотометра.

10.2.2 Если дозирование проб выполняют с помощью ручного дозатора, проводят два единичных измерения. Полученные результаты обрабатывают в соответствии с 13.2.

10.2.3 Для выполнения измерений на спектрометре Квант Z.ЭТА или аналогичном для каждого из металлов в мерные колбы вместимостью 25 см³ вносят ручным дозатором растворы модификаторов в соответствии с таблицей 7. Доводят объёмы растворов в колбах до меток анализируемой пробой и перемешивают. Дозируют 5 мм³ полученного раствора (10 и 20 мм³ – при измерении массовой концентрации никеля и цинка соответственно) в графитовую кювету и выполняют измерение массовой концентрации каждого металла по соответствующей температурной программе.

Примечание – В случае использования автоматического дозирования для выполнения измерений в рабочий журнал спектрофотометра вносят настройки последовательного введения модификатора и пробы в графитовую кювету атомизатора.

10.2.4 Повторяют измерение и полученные результаты обрабатывают в соответствии с 13.2.

Таблица 7 – Рекомендуемые модификаторы, их концентрации и объёмы

Наименование металла	Модификатор и его концентрация в пробе	Объём модификатора, см ³
Алюминий	20 мкг/см ³ модификатора Ca и 100 мкг/см ³ модификатора Mg	0,05 и 0,20 соответственно
Бериллий	50 мкг/см ³ модификатор Mg	0,10
Кадмий	20 мкг/см ³ модификатор Pd	0,05
Кобальт	100 мкг/см ³ модификатор Mg	0,20
Марганец	20 мкг/см ³ модификатор Pd	0,05
Медь	20 мкг/см ³ модификатор Pd	0,05
Молибден	20 мкг/см ³ модификатор Ca и 100 мкг/см ³ модификатор Mg	0,05 и 0,2 соответственно
Свинец	20 мкг/см ³ модификатор Pd	0,05
Серебро	20 мкг/см ³ модификатор Pd	0,05
Хром	100 мкг/см ³ модификатор Mg	0,20
Примечание – Определение меди возможно без применения модификатора		

10.2.5 Если полученное значение массовой концентрации металла в анализируемой пробе воды превышает значение таковой для последней точки соответствующей градуировочной зависимости по 9.5 (таблица 5), то проводят повторные измерения после разбавления пробы. Для этого в мерную колбу вместимостью 25 см³ отбирают градуированными пипетками вместимостью 1, 2, 5 или 10 см³ или пипеткой с одной отметкой вместимостью 20 см³ аликвоту анализируемой воды от 1 до 20 см³ (V), доводят до метки на колбе раствором азотной кислоты, 0,1 моль/дм³, перемешивают. Отбираемую для разбавления аликвоту выбирают таким образом, чтобы кратность разбавления $\eta = \frac{25}{V}$ позволила получить массовую концентрацию металла в пробе в пределах верхней части градуировочной зависимости.

В случае выполнения измерений массовой концентрации железа по линии с длиной волны 372,0 нм для разбавления анализируемой пробы используют мерную колбу вместимостью 250 см³. Отбираемую для разбавления аликвоту выбирают таким образом, чтобы кратность разбавления соответствовала $\eta = \frac{250}{V}$.

10.2.6 Одновременно с подготовкой к анализу проб воды анализируют две параллельные холостые пробы в соответствии с 10.1.2 и 10.1.3. Рассчитывают среднее арифметическое значение массовой концентрации металлов в холостой пробе и, если она не превышает значение предела обнаружения, вычитают его из измеренной массовой концентрации металлов в анализируемой пробе воды. В случае превышения значения предела обнаружения поступают в соответствии с 10.1.6.

10.3 Выполнение измерений валового содержания металлов

10.3.1 Для выполнения измерений общей массовой концентрации (валового содержания) металлов в пробе воды с осадком взвешенных веществ, отбирают пипеткой с одной отметкой две аликвоты по 25,0 см³ законсервированной хорошо перемешанной пробы воды. Каждую аликвоту переносят в коническую колбу или термостойкий стакан вместимостью 50 или 100 см³, градуированными пипетками вместимостью 1 см³ добавляют 1,0 см³ концентрированной азотной кислоты и 0,5 см³ пероксида водорода. Нагревают на электроплитке не менее 1 ч, не допуская кипения, до получения упаренного объема от 15 до 20 см³ раствора. Охлажденную до комнатной температуры жидкость переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³, ополаскивают колбу или стакан дважды небольшими порциями очищенной воды, собирая промывные воды в ту же мерную колбу. Доводят объем раствора до метки на колбе очищенной водой, тщательно перемешивают.

При наличии в обработанной пробе нерастворившегося осадка его отделяют центрифугированием в течение 2 мин при 3000 об/мин или фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента», предварительно подготовленный в соответствии с 9.2.3.

10.3.2 Если полученное значение массовой концентрации металла в анализируемой пробе воды превышает значение таковой для последней точки соответствующей градуировочной зависимости по 9.5 (таблица 5), то проводят повторные измерения пробы, обработанной в соответствии с 10.3.1, после разбавления в соответствии с 10.2.5.

Подготовленные пробы хранят в плотно закрытой пластиковой посуде не более 1 мес.

10.3.3 Одновременно с подготовкой к анализу проб воды анализируют две параллельные холостые пробы в соответствии с 10.1. Рассчитывают среднее арифметическое значение массовой концентрации металлов в холостой пробе и, если она не превышает значение предела обнаружения, вычитают его из измеренной массовой концентрации металлов в анализируемой пробе воды. В случае превышения значения предела обнаружения поступают в соответствии с 10.1.6.

Примечание – Допускается выполнять разрушение матрицы пробы со взвешенными веществами выпариванием до получения влажного осадка в соответствии с ГОСТ 18165 или ГОСТ Р 57162, а также нагреванием в микроволновом поле в установке для микроволнового разложения проб в соответствии с руководством по эксплуатации или ГОСТ 31956.

10.4 Устранение мешающих влияний

10.4.1 Выполнению измерений мешает повышенная минерализация вод, превышающая: 10 г/дм³ – для бериллия, кобальта, марганца, меди, никеля и цинка; 5 г/дм³ – для ванадия, железа, кадмия, свинца и хрома; 2,5 г/дм³ – для серебра и по 1 г/дм³ – для алюминия и молибдена, а также присутствие взвешенных и коллоидных веществ.

10.4.2 Мешающие влияния в процессе атомизации пробы приводят к возникновению высокого (от 50 % до 70 %) фонового (неатомного) поглощения, которое вызывает существенное искажение результатов измерений.

10.4.3 Автоматическая коррекция (учёт) неатомного поглощения в большинстве атомно-абсорбционных спектрофотометров производится с помощью излучения дейтериевой лампы или при выполнении измерений на самообращённой спектральной линии металла (спектрофотометр АА-7000 или аналогичный).

10.4.4 В спектрометрах Квант-Z.ЭТА и МГА-915 или аналогичных для коррекции используется обратный эффект Зеемана – наложение переменного магнитного поля на атомизатор, а применение модифика-

тора матрицы приводит к уменьшению влияния неатомного поглощения на полученный результат измерения.

10.4.5 При достаточно высоких массовых концентрациях металлов мешающее влияние избыточной минерализации можно устранить разбавлением пробы очищенной водой. Разбавление пробы для снижения минерализации допускается в случае, если при этом диапазон массовой концентрации определяемого металла будет соответствовать диапазону его измерений по данной методике.

10.4.6 Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют фильтрованием в процессе подготовки пробы воды.

11 Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию определяемой формы каждого металла X , мкг/дм³, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = X_r \cdot \eta, \quad (2)$$

где X_r – массовая концентрация металла, рассчитанная по градуировочной зависимости (в соответствии с 9.5 и таблицей 5), мкг/дм³;

η – кратность разбавления в соответствии с 10.2.5 или 10.3.2 в зависимости от определяемой формы ($\eta = 1$, если разбавление не проводилось).

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерений массовой концентрации каждого из металлов в анализируемой пробе воды в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \ (P=0,95), \quad (3)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$), мкг/дм³; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2.3;

$\pm \Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации металла, мкг/дм³ (в соответствии с таблицей 2).

Абсолютные погрешности результатов измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Наименьшие разряды числовых значений результатов измерений принимают такими же, как и наименьшие разряды числовых значений абсолютных погрешностей результатов измерений.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$\bar{X} \pm \Delta_n, (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_n < \Delta, \quad (4)$$

где $\pm \Delta_n$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мкг/дм³.

12.3 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведённым в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры;
- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности повторяемости и погрешности.

13.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части и выполняют измерения каждой части в соответствии с разделом 10.

13.2.2 Результат контрольной процедуры r_k , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_k = |X_1 - X_2|, \quad (5)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений массовой концентрации металла в анализируемой пробе воды, мкг/дм³.

13.2.3 Предел повторяемости r_n , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_n = 2,77 \cdot \sigma_r, \quad (6)$$

где σ_r – показатель повторяемости для массовой концентрации металла в анализируемой пробе воды, равной $(X_1 + X_2)/2$, мкг/дм³ (в соответствии с таблицей 2).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r_n. \quad (7)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (7) выполняют ещё два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. В случае повторного превышения предела повторяемости поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

13.3.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация металла в рабочей пробе превышает значение концентрации, соответствующей нижнему значению диапазона измерений массовой концентрации, в 5 раз и более в случае, если анализируемую пробу разбавляли в соответствии с 10.2.5 или 10.3.2. В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок в соответствии с 13.4. Для введения добавок используют ГСО ионов металла или основные градуировочные растворы ионов металлов, приготовленные в соответствии с 9.4.

13.3.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путём сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

13.3.3 Результат контрольной процедуры K_k , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_k = \bar{X}'' + (\eta - 1) \cdot \bar{X}' - \bar{X} - C, \quad (8)$$

где $\bar{X}''$ – среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации металла в пробе, разбавленной в η раз, с известной добавкой, мкг/дм³;

$\bar{X}'$ – среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации металла в пробе, разбавленной в η раз, мкг/дм³;

$\bar{X}$ – среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации металла в рабочей пробе, мкг/дм³;

C – концентрация добавки, мкг/дм³.

13.3.4 Норматив контроля K , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{\text{лх}}^2 + (\eta - 1)^2 \cdot \Delta_{\text{лх}}^2 + \Delta_{\text{лх}}^2}, \quad (9)$$

где $\Delta_{\text{лх}}''$, $\Delta_{\text{лх}}'$, и $\Delta_{\text{лх}}$ – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации металла в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мкг/дм³.

Примечание – Допустимо для расчёта норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчётным путём по формулам $\Delta_{\text{лх}}'' = 0,84 \cdot \Delta_{\text{х}}''$, $\Delta_{\text{лх}}' = 0,84 \cdot \Delta_{\text{х}}'$ и $\Delta_{\text{лх}} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{х}}$, где $\Delta_{\text{х}}''$ ($\Delta_{\text{х}}'$, $\Delta_{\text{х}}$) – приписанные методике значения абсолютной погрешности результатов измерений, соответствующие массовой концентрации металла в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мкг/дм³.

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{\text{к}}| \leq K, \quad (10)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.4.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путём сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $K_{\text{к}_1}$ с нормативом контроля K_1 .

13.4.2 Результат контрольной процедуры $K_{\text{к}_1}$, мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_{\text{к}_1} = \bar{X}''' - \bar{X} - C, \quad (11)$$

где $\bar{X}'''$ – результат контрольного измерения массовой концентрации металла в пробе с известной добавкой, мкг/дм³.

13.4.3 Норматив контроля погрешности K_1 , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_1 = \sqrt{\Delta_{\text{лх}}^2 + \Delta_{\text{лх}}^2}, \quad (12)$$

Примечание – Допустимо для расчёта норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчётным путём по формулам $\Delta_{\text{лх}} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{х}}''$ и $\Delta_{\text{лх}} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{х}}$, где $\Delta_{\text{х}}''$ и $\Delta_{\text{х}}$ – приписанные методике значения абсолютной погрешности результатов измерений, соответствующие массовой концентрации металла в пробе с добавкой (рабочей пробе), мкг/дм³ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13.4.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{K_1}| \leq K_1, \quad (13)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (13) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (13), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R . При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2,77 \sigma_R, \quad (14)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости для массовой концентрации металла в анализируемой пробе воды, мкг/дм³ (в соответствии с таблицей 2).

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 (раздел 5) или МИ 2881.

14.3 Проверку приемлемости проводят при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А (справочное)

Краткая характеристика металлов и их соединений в водах

В ряду компонентов химического состава поверхностных вод суши соединения металлов занимают весьма важное положение. Это обусловлено их свойствами в водной среде (поливалентность, высокая реакционная способность, биологическая активность), благодаря которым металлы принимают участие практически во всех химических, физико-химических и биологических процессах, протекающих в водных объектах.

Алюминий является одним из наиболее распространённых элементов земной коры, где он находится преимущественно в виде алюмосиликатов. В процессе их химического выветривания образуются глины, состав которых близок к составу каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В поверхностных водах содержание алюминия относительно невелико – от единиц до нескольких десятков микрограммов в кубическом дециметре. Природным источником поступления алюминия в водную среду являются глины и алюмосиликаты. Более существенное влияние на уровень концентраций алюминия в поверхностных водах оказывают сточные воды металлургических, керамических, текстильных предприятий, а также производств, использующих соли алюминия в технологическом процессе и для водоподготовки.

Соединения алюминия присутствуют в водах в растворённом, взвешенном и коллоидном состоянии. Алюминий способен образовывать довольно прочные комплексы с рядом неорганических и органических соединений, в частности с фторидами. Низкая миграционная способность обусловлена склонностью ионов алюминия к гидролизу при значениях pH, характерных для природной воды, в результате чего происходит осаждение гидроксида алюминия. В достаточно кислой среде (например, при закислении водоёмов) алюминий может находиться в ионной форме, наиболее токсичной для гидробионтов.

Бериллий. Процессы химического выветривания и растворения бериллийсодержащих минералов (основные из них – берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ и берtrandит $\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$) являются важным источником поступления бериллия в поверхностные воды суши. Использование бериллия в производстве рентгеновских трубок, неоновых осветительных приборов, в ядерной технике, авиационной промышленности и ракетостроении, в производстве специальных сплавов обуславливает поступление соединений бериллия со сточными водами предприятий. Предположительно формой существования бериллия в маломинерализованных водах является его ионная форма Be^{2+} , а значительная часть существует в виде нейтральных (типа BeSO_4) или заряженных (BeHCO_3^+) ионных пар. Возможно также связывание бериллия в комплексы с органическими веществами вод. Растворимые соединения бериллия: BeCl_2 , BeF_2 , BeSO_4 , $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – токсичнее нерастворимых.

Повышенное содержание бериллия оказывает крайне вредное воздействие на гидробионты и человека.

Ванадий является одним из наиболее рассеянных элементов в земной коре. Главным источником загрязнения окружающей среды токсичными соединениями ванадия является нефть и продукты её переработки, в частности, тяжёлые фракции, а также выщелачивание медно-колчеданных руд, экзогенных минералов и пород. Особенно опасный источник его поступления в поверхностные воды это сточные воды металлургических, металлообрабатывающих, нефтеперерабатывающих заводов и химических производств. В воде ванадий образует устойчивые анионные комплексы $(V_4O_{12})^{4-}$ и $(V_{10}O_{23})^{6-}$, в которых проявляет наиболее распространённые валентности ванадия (V) и (IV). Растворённые органические комплексные соединения ванадия, особенно с гумусовыми кислотами, играют существенную роль в миграции ванадия.

Концентрация ванадия в природных водах характеризуется относительно невысокими значениями: для незагрязнённых пресных вод содержание ванадия колеблется в пределах от сотых долей до единиц микрограммов в кубическом дециметре.

В повышенных концентрациях соединения ванадия, особенно ванадий (V), проявляют сильное отрицательное воздействие на гидробионты и человека.

Железо. Это один из самых распространённых элементов земной коры, постоянно присутствует в природных водах из-за химического выветривания горных пород, сопровождающегося их растворением. Значительная часть железа поступает также с подземным стоком. Наиболее распространёнными природными минералами железа являются магнетит (магнитный железняк) Fe_3O_4 , гематит (красный железняк) Fe_2O_3 , пирит (железный колчедан) FeS_2 .

Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями железа обусловлено их выносом со сточными водами многих отраслей промышленности, прежде всего горнодобывающих, металлургических, химических предприятий.

Железо является одним из важнейших элементов, принимающих активное участие в биохимических процессах, протекающих в живых организмах. Недостаточное содержание железа в воде может быть лимитирующим фактором в развитии водной растительности. Этим объясняется то, что железо часто включают в группу биогенных элементов.

Соединения железа могут присутствовать в водах в двух степенях окисления – Fe^{2+} и Fe^{3+} (часто обозначаемые в виде $Fe(II)$ и $Fe(III)$ валентностей), которые представлены в соединениях растворённой, коллоидной и взвешенной форм. Растворённое железо разных степеней окисления может находиться в ионной форме, в виде гидроксокомплексов типа $[Fe(OH)_2]^+$; $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$; $Fe_2(OH)_3^+$; $[Fe_2(OH)_3]^{3+}$; $[Fe(OH)_3]^-$ и комплексных соединений с минеральными и органическими лигандами (преимущественно в виде комплексов с гуминовыми и фульвокислотами).

На состав и формы нахождения соединений железа в водах оказывают существенное влияние такие факторы как значения водородного показателя (pH) и окислительно-восстановительного потенциала (Eh), присутствие природных комплексообразователей, содержание растворённого кислорода, сероводорода, диоксида углерода, а также наличие микроорганизмов, окисляющих и/или восстанавливающих железо.

Вследствие гидролиза ионы Fe^{3+} при $pH > 3$ превращаются в гидратированные нерастворимые оксиды железа, которые составляют значительную

долю валового содержания железа в водах. Присутствие в водах гуминовых и фульвокислот за счёт образования довольно прочных комплексов предотвращает в той или иной степени гидролиз Fe^{3+} и способствуют поддержанию его в растворённом состоянии. По этой причине в гумифицированных (окрашенных) водах содержание растворенного железа, как правило, выше, чем в водах, где гумусовых веществ мало.

Для Fe(II) более характерной является ионная форма, однако существовать Fe^{2+} может только при низких значениях Eh (при дефиците кислорода) и низких значениях pH. Восстановлению Fe(III) до Fe(II) способствует присутствие гуминовых и фульвокислот, а также танниновых веществ.

В речных и озерных водах общая концентрация железа в большинстве случаев находится в пределах от 0,01 до 1,0 мг/дм³. В болотных, кислых шахтных, грунтовых и термальных водах концентрации железа могут достигать нескольких десятков и даже сотен миллиграммов в кубическом дециметре.

Кадмий. В незагрязнённых речных и озёрных водах кадмий, как правило, присутствует в низких концентрациях – доли и очень редко единицы микрограммов в кубическом дециметре.

В поверхностных водах суши соединения кадмия находятся в растворённом и взвешенном состоянии. В состав взвеси входят, как правило, сорбированные формы. В растворённом состоянии кадмий существует в основном в ионной форме, однако в водах с высоким значением pH существенная часть его может мигрировать в виде неорганических и органических комплексов. В кислых водах преобладающей является наиболее токсичная ионная форма кадмия.

Повышенные концентрации кадмия оказывают выраженное токсическое воздействие на гидробионты и человека.

Кобальт. Соединения кобальта попадают в поверхностные воды в результате процессов выщелачивания их из медно-колчеданных и других руд, а также изверженных пород, в которых около 90 % кобальта находится в рассеянном состоянии. В результате разложения растительных и животных организмов некоторые количества кобальта поступают в воду при вымывании почв, но больше всего – со сточными водами металлургических, металлообрабатывающих и химических предприятий.

В поверхностных водах соединения кобальта находятся в растворённом и взвешенном состоянии, соотношения между которыми определяются составом вод, температурой и значением pH. Растворённые формы кобальта представлены, в основном, свободными ионами Co^{2+} (около 10 %), наиболее характерными для поверхностных вод (в отличие от Co^{3+}), карбонатными и гидрокарбонатными комплексными соединениями, так как комплексы Co(II) с органическим веществом природных вод характеризуются невысокой устойчивостью. Понижение концентрации соединений кобальта происходит в результате выпадения в осадок трудно растворимых соединений, в том числе гидроксидов, карбонатов, сульфидов, цианидов, а также в результате процессов адсорбции их минеральными взвесями, особенно глинистыми, и гидроксидом железа.

Кобальт относится к числу биологически активных металлов и всегда содержится в организмах животных и в растениях. В небольших количествах кобальт оказывает стимулирующее влияние на важнейшие физиологические

процессы: интенсивность фотосинтеза, водный обмен, дыхание, активность различных ферментов. В повышенных концентрациях соединения кобальта становятся токсичными для гидробионтов и человека.

Марганец. Этот элемент относится к числу наиболее распространённых и в земной коре встречается преимущественно в виде соединений с кислородом. Важнейшим минералом марганца является пиролюзит MnO_2 .

Естественными источниками поступления марганца в водную среду являются процессы растворения железомарганцевых руд, различных минералов, останков животных и растительных организмов, особенно синезелёных и диатомовых водорослей. Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями марганца обусловлено их выносом со сточными водами предприятий горнодобывающей, металлургической, химической промышленности.

В соединениях марганец может присутствовать при различных валентностях: $Mn(II)$, $Mn(III)$ и $Mn(IV)$. На состав и формы нахождения соединений марганца в водах оказывают влияние, главным образом, значения pH и Eh, а также присутствие природных органических комплексообразователей, содержание растворённого кислорода, сероводорода, диоксида углерода; наличие микроорганизмов, окисляющих и/или восстанавливающих марганец.

$Mn(IV)$ в виде труднорастворимого диоксида марганца MnO_2 (часто гидратированного) является наиболее устойчивой формой марганца в поверхностных водах. По этой причине взвешенные формы марганца являются доминирующими. Соединения марганца с более высокой степенью окисления в водной среде неустойчивы и, как правило, не встречаются.

Растворённые формы марганца в воде представлены соединениями $Mn(II)$ – гидратированными катионами Mn^{2+} , а также комплексами с органическими и неорганическими лигандами. В окрашенных поверхностных водах преобладают комплексы с гумусовыми веществами. Хотя прочность таких комплексов марганца по сравнению с другими металлами невелика, они замедляют окисление $Mn(II)$ и способствуют поддержанию его в растворённом состоянии. Фульвокислоты, кроме того, способны восстанавливать $Mn(IV)$ до $Mn(II)$, в их присутствии облегчается растворение природных минералов, в частности, пиролюзита. В природных водах, где содержание органического вещества незначительно, растворённый марганец может существовать в заметных количествах лишь при недостатке кислорода (часто в придонных горизонтах) и/или при пониженном значении pH (в болотных водах).

Марганец принадлежит к числу важных питательных элементов для растений и животных, он принимает участие в процессах фотосинтеза, в реакциях фотолиза воды и выделения кислорода, является активатором энзимных систем. Концентрация марганца в речных водах подвержена сезонным колебаниям в пределах от единиц до сотен микрограммов в кубическом дециметре.

Высокие концентрации растворённого марганца оказывают вредное воздействие на живые организмы.

Медь относится к распространённым элементам земной коры и входит в состав большого числа минералов. Наиболее распространённые из них – это халькопирит $CuFeS_2$, халькозин (медный блеск) Cu_2S , ковеллин CuS , малахит $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$.

Источники поступления соединений меди в поверхностные воды традиционны, при этом значительные количества меди могут поступать с сельскохозяйственных угодий, особенно в районах развитого садоводства и виноградарства.

Растворённые формы меди могут быть представлены как гидратированными ионами и гидроксокомплексами типа $[\text{CuOH}]^+$, $[\text{Cu}(\text{OH})_2]^0$, $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, так и комплексными соединениями с минеральными и органическими веществами вод. Для меди характерна очень высокая степень (до 90 %) комплексообразования с гуминовыми и фульвокислотами, поэтому в гумифицированных водах (часто в водах с высокой цветностью) значительная часть её находится в растворённой форме. Соединения меди могут быть представлены в двух степенях окисления, но в условиях природных вод существуют преимущественно соединения Cu(II) ; Cu(I) может иногда обнаруживаться лишь в виде нерастворимых прочных соединений, например Cu_2S .

Медь относится к числу активных микроэлементов. Она входит в состав некоторых важных ферментов, участвующих в процессах фотосинтеза и метаболизма различных организмов, включая человека. Однако повышенное содержание меди в воде оказывает токсическое воздействие на гидробионты и человека.

Молибден поступает в водную среду за счёт процессы выщелачивания из минералов (молибденит MoS_2). В поверхностных водах суши соединения молибдена находятся в растворённом состоянии, главным образом, в виде аниона MoO_4^{2-} . Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями молибдена обусловлено их выносом со сточными водами обогатительных фабрик, предприятий цветной металлургии.

В незагрязнённых речных водах молибден находится в субмикрограммовых концентрациях. Повышенные концентрации молибдена оказывают токсическое воздействие на гидробионты и человека.

Никель – сравнительно малораспространённый элемент земной коры, однако, его соединения довольно часто присутствуют в природных водах. Наиболее распространёнными природными минералами никеля являются никелин NiAs , железоникелевый колчедан $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$, мышьяковоникелевый блеск или герсдорфит NiAsS , миллерит NiS .

Основной природный источник поступления никеля в поверхностные воды – горные породы, процессы выветривания которых сопровождаются растворением. Значительная часть никеля поступает с подземным стоком. Никель также может попадать в воду в результате разложения растительных и животных организмов, присутствующих в водоёмах.

Антропогенным источником появления никеля в водных объектах являются сточные воды гальванических цехов, заводов синтетического каучука, никелевых обогатительных фабрик. Огромные выбросы никеля сопровождают сжигание ископаемого топлива.

В речных незагрязнённых и слабозагрязнённых водах концентрация никеля не превышает единиц микрограммов в кубическом дециметре, в загрязнённых – может достигать нескольких десятков микрограммов в кубическом дециметре.

В природных водах никель в основном присутствует во взвешенном состоянии; растворённые формы никеля преимущественно представлены ком-

плексными соединениями, доминирующее положение среди которых занимают комплексы с гуминовыми и фульвокислотами.

Никель оказывает влияние на действие многих ферментов, усиливает синтез аминокислот, содержащих серу, благоприятно влияет на образование гемоглобина в крови животных при условии одновременного введения в организм солей железа. Однако при повышенном содержании никель проявляет канцерогенные свойства. Свободные ионы никеля Ni^{2+} примерно в 2 раза более токсичны, чем его комплексные соединения с неорганическими и органическими лигандами.

Свинец – малораспространённый элемент в земной коре и довольно часто присутствует в природных водах. Наиболее распространёнными природными минералами свинца являются галенит PbS , англезит $PbSO_4$, церуссит $PbCO_3$.

Широко используемые в хозяйственной деятельности соединения свинца ($Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3COO)_2$, $PbCl_2$ и др.) относительно хорошо растворимы, что увеличивает опасность загрязнения.

В незагрязнённых речных и озёрных водах содержание свинца обычно меньше 10 мкг/дм^3 . В поверхностных водах соединения свинца находятся в растворённом и взвешенном состоянии. Во взвеси, как правило, преобладает сорбированная форма. В растворённом состоянии свинец находится в ионной форме, а также в виде неорганических и органических комплексов.

Свинец оказывает выраженное токсическое воздействие на гидробионты и человека, нарушая обмен веществ, ингибируя ферменты. Свинец способен при попадании в организм замещать кальций в костях. Весьма токсичными для живых организмов являются свинецорганические соединения.

Серебро. В незагрязнённых поверхностных водах серебро находится в субмикрограммовых концентрациях, хотя его содержание в подземных водах колеблется от единиц до десятков микрограммов в кубическом дециметре. Источниками поступления серебра в поверхностные воды являются подземные воды, а также стоки из рудников полиметаллических, медно- и золоторудных месторождений, обогатительных фабрик, предприятий фотографической промышленности. Применение бактерицидных и альгицидных препаратов приводит к повышенному содержанию серебра в сточных водах. В водах серебро может присутствовать большей частью в виде галоидных солей, причем содержание растворённых форм серебра может повышаться за счёт образования хлоридных и цианидных комплексных ионов: $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$ и $Ag(CN)_2^-$. Влияние серебра на живые организмы неоднозначно, особенно при многолетнем накоплении его в органах человека.

Хром является одним из главных металлов глубинных зон Земли. Наиболее распространёнными природными минералами являются: крокоит $PbCrO_4$, хромит или хромистый железняк $Fe(CrO_2)_2$. Промышленные источники получения хрома это хромовая шпинель переменного состава с общей формулой $(Mg, Fe)O \cdot (Cr, Al, Fe)_2O_3$ и хромистый железняк.

Основной природный источник поступления хрома в поверхностные воды связан с растворением минералов, антропогенное загрязнение водных объектов соединениями хрома обусловлено их выносом со сточными водами гальванических цехов, текстильных и кожевенных предприятий, а также химических производств.

Понижение концентрации растворённого хрома может быть связано с потреблением его водными организмами (например, синезелёными водорослями), но в основном это связано с сорбцией на взвешенных частицах и осаждением.

Хром является одним из микроэлементов, который входит в состав тканей растений и животных. У животных хром участвует в обмене липидов, белков (входит в состав фермента трипсина) и углеводов.

Соединения хрома могут присутствовать в водах в двух степенях окисления, образуя соединения Cr(III) и Cr(VI). Cr(III) устойчив в растворе и в реальных условиях существования водных объектов далее не окисляется. Соединения Cr(VI), существующего в виде хромат-ионов, относительно устойчивы только в аэробных условиях, в отсутствии сравнительно легкоокисляемых органических веществ; в присутствии восстановителей он быстро переходит в Cr(III).

В поверхностных водах содержание растворённого хрома обычно не превышает 10 мкг/дм³. Cr(VI) преимущественно находится в воде в растворённом состоянии, в то время как для Cr(III) характерна миграция во взвешенном состоянии. Во взвеси доминирующее положение занимает сорбированная форма.

Соединения хрома, особенно Cr(VI), в повышенных концентрациях токсичны и обладают канцерогенным действием.

Цинк относится к довольно распространённым элементам и входит в состав большого числа минералов, наиболее известными из них являются цинковый шпат ZnCO_3 , сфалерит или цинковая обманка ZnS , цинкит ZnO .

Существенный вклад в содержание цинка в поверхностных водах кроме традиционных источников поступления вносят сточные воды гальванических цехов и производств минеральных красок.

Соединения цинка присутствуют в водах в растворённом и взвешенном состоянии. Во взвесьях преобладает сорбированная форма. В растворе цинк может находиться в ионных формах, а также в виде неорганических и органических комплексов. Растворённые формы цинка могут быть представлены как гидратированными ионами и гидроксокомплексами типа $[\text{ZnOH}]^+$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2]^0$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, так и комплексными соединениями с минеральными и органическими лигандами. Однако комплексы цинка с гуминовыми и фульвокислотами недостаточно прочные, поэтому большая часть цинка мигрирует в составе взвешенных частиц.

Цинк относится к физиологически активным микроэлементам. Он входит в состав многих ферментов, участвует в процессах синтеза и обмена белков, углеводов, но повышенные концентрации цинка оказывают вредное воздействие на гидробионты.

Библиография

- | | | |
|-----|--|--|
| [1] | Технические условия
ТУ 9452-003-33189998–2007 | Дозаторы пипеточные автоклавируемые с фиксированными и переменными объёмами доз, одно и многоканальные |
| [2] | Технические условия
ТУ 6-09-395–75 | Палладий (II) нитрат раствор (содержание палладия 450-600 г/дм ³) |
| [3] | Технические условия
ТУ 2611-003-25665344–2008 | Пероксид водорода особой чистоты |
| [4] | Технические условия
ТУ 6-21-12–94 | Аргон высокой чистоты |
| [5] | Технические условия
ТУ 6-55-221-1029–89 | Мембрана «Владипор» типа МФАС-ОС |
| [6] | Технические условия
ТУ 6-09-1678–95 | Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты) |
| [7] | Технические условия
ТУ 2642-054-23050963–2008 | Бумага индикаторная |

Ключевые слова: массовая концентрация, металлы, природная вода, методика измерений, атомно-абсорбционный метод, электро-термическая атомизация

Лист регистрации изменений

Поряд- ковый номер изме- нения	Номер страницы				Номер ре- гистрации изменения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	изме- нённой	замене- нённой	новой	аннули- рован- ной			внесения изм.	введения изм.