МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

РД 52.24.526–2012

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЫШЬЯКА В ВОДАХ
Методика измерений атомно-абсорбционным методом

Ростов-на-Дону
2012

Предисловие

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

2 РАЗРАБОТЧИКИ Т.В. Князева, канд. хим. наук; В.О. Евтухова

3 СОГЛАСОВАН с ФГБУ «НПО «Тайфун» 07.03.2012,
и УМЗА Росгидромета 05.05.2012

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 10.05.2012

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ», свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 526.01.00175-2012 от 16.01.2012

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.526-2012 от 18.06.2012

7 РАЗРАБОТАН ВПЕРВЫЕ

©, Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2012

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 5
5 Метод измерений 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6
7 Требования к квалификации операторов 6
8 Требования к условиям измерений 7
9 Подготовка к выполнению измерений 7
9.1 Отбор и хранение проб 7
9.2 Приготовление растворов и реактивов 7
9.3 Приготовление градуировочных растворов 9
9.4 Приготовление градуировочных образцов 10
9.5 Подготовка измерительного прибора 10
9.6 Установление градуировочных зависимостей 11
10 Порядок выполнения измерений 12
10.1 Подготовка проб к анализу 12
10.2 Выполнение измерений с электротермической атомизацией проб 14
10.3 Выполнение измерений с атомизацией гидридов 14
10.4 Мешающие влияния и их устранения 16
11 Обработка результатов измерений 16
12 Оформление результатов измерений 17
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 17
13.1 Общие положения 17
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 18
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб 18
13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 20
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 20

Введение

Содержание мышьяка в земной коре составляет около 5 г/т. Наиболее распространенным минералом является арсенопирит (мышьяковый колчедан FeAsS). Источники поступления мышьяка в природные воды подразделяются на две группы – природного и антропогенного происхождения.

К природным относят поступления мышьяка из минеральных и геотермальных источников, районов мышьяковистого оруднения, связанных с осадочными песчано-глинистыми отложениями, из пиритов и родниковых выходов грунтовых вод, находящихся на территории с поверхностью, образованной вулканическими структурами. Некоторое количество мышьяка поступает из почв, а также в результате разложения растительных и животных организмов. Потребление мышьяка водными организмами является одной из причин понижения его концентрации в воде, наиболее отчетливо проявляющегося в период интенсивного развития планктона.

Антропогенными источниками поступления мышьяка в водные объекты являются сточные воды и отходы производства красителей, кожевенных заводов, заводов основной химической промышленности и металлургии, обогатительных фабрик золотодобывающих рудников (вследствие преобладающего содержания арсенопирита в перерабатываемых рудах), а также предприятий, производящих пестициды. К этому виду загрязняющих веществ относятся неорганические соединения мышьяка - арсениты и арсенаты натрия, кальция, свинца и цинка. В настоящее время более широкое применение получили органические соединения мышьяка: арил- и алкиларсины как фунгициды и гербициды; алкиларсинсульфиды – в качестве протравителей семян; феноксарсазин и фенарсазин как антисептики; метил- и диметилмышьяковые кислоты (особенно какодиловая кислота и ее натриевая и калиевая соли) как гербициды для защиты различных культур, а также для уничтожения нежелательной растительности на пастбищах. Наличие мышьяка в смывах с сельскохозяйственных площадей, где применялись пестициды – еще один путь поступления мышьяка в природные воды. Мышьякорганические соединения в почве и водах под воздействием микроорганизмов достаточно быстро разлагаются с образованием неорганических ионов. При сжигании битумных углей на электростанциях образуется летучая зола, содержащая мышьяк до 1000 мг/дм^3, которая с дождями инфильтруется в грунтовые воды, сильно загрязняя их арсенатами и арсенитами.

Мышьяк – элемент, токсичный для большинства живых существ. Соединения мышьяка тормозят окислительные процессы, угнетают снабжение кислородом органов и тканей. Соединения мышьяка обладают различной степенью токсичности, которая широко варьируется в зависимости от степени окисления содержащегося в них мышьяка и его растворимости. Наиболее токсичными являются растворимые соединения мышьяка (III).

В природных водах соединения мышьяка находятся в растворенных и взвешенных формах, соотношение которых определяется составом вод, pH, а также окислительно-восстановительным потенциалом. Попав в водный объект, мышьяк распределяется между компонентами водной экосистемы следующим образом: растворенный мышьяк в виде анионов мышьяковистой и мышьяковой кислот и их протонированных форм, например, $H_2AsO_4^-$ и $HAsO_4^{2-}$, при этом преобладающей формой существования растворенного мышьяка является As(V); мышьяк аккумулированный фитопланктоном и другими растительными организмами; мышьяк удерживаемый донными отложениями в результате седиментации взвешенных органических и минеральных частиц из водной среды; мышьяк адсорбированный на частицах взвеси и на поверхности донных отложений непосредственно из водной среды в растворимой форме. Сорбентами могут быть гидроксид железа, глинистые минералы и т.п.

На количественное соотношение форм нахождения мышьяка в водах также оказывают влияния гидробионты (например, моллюски), которые летом вследствие активного роста биомассы понижают концентрацию мышьяка в природных водах, и органические вещества, которые связывают ионы мышьяка в водной среде. Например, гуминовые кислоты (специфические природные высокомолекулярные соединения, образующиеся при превращении растительных остатков в почвах под влиянием микроорганизмов и проникающие в воду из почв) способны в наибольшей степени связывать ионы мышьяка в прочные комплексы, тем самым понижая токсичность вод.

Во влажном климате мышьяк особенно быстро вымывается из почвы и уносится грунтовыми водами, а затем – реками. Среднее содержание мышьяка в реках составляет около 3 мкг/дм^3, в воде озер и морей – примерно 1 мкг/дм^3. Это объясняется сравнительно быстрым осаждением его соединений из воды с накоплением в донных отложениях.

Содержание растворенных форм мышьяка в природных водах нормируется. Предельно допустимая концентрация мышьяка в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 50 мкг/дм^3, в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – 10 мкг/дм^3.

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЫШЬЯКА В ВОДАХ
Методика измерений атомно-абсорбционным методом

Дата введения – 2012-07-10

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации мышьяка в пробах природных и очищенных сточных вод атомно-абсорбционным методом в диапазоне от 2,0 до 20,0 мкг/дм^3.

1.2 При анализе проб воды с массовой концентрацией мышьяка, превышающей 20,0 мкг/дм^3, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы измеряемая концентрация в разбавленной пробе находилась в пределах указанного в 1.1 диапазона концентраций.

1.3 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005−88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007−76 ССБТ. 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 Р ИСО 5725−6−2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 51592−2000 Вода. Общие требования к отбору проб

МИ 2881−2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.

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, приведенных в таблицах 1, 2.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией мышьяка свыше 20,0 мкг/дм^3 после соответствующего разбавления границы погрешности измерения массовой концентрации в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta=(\pm\Delta_1)\cdot\eta, \qquad (1)$$

где $\pm\Delta_1$ − показатель точности измерения массовой концентрации мышьяка в разбавленной пробе, рассчитанный согласно таблицам 1, 2;

η − степень разбавления.

Предел обнаружения мышьяка атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией проб составляет 1 мкг/дм^3. При атомизации гидридов мышьяка как в графитовой печи, так и в воздушно-ацетиленовом пламени предел обнаружения мышьяка равен 0,5 мкг/дм^3.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95 для измерений с электротермической атомизацией проб

Диапазон измерений массовой концентрации мышьяка X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 3,0 до 5,0 включ.	0,3	0,8	0,7	1,7
Св. 5,0 до 7,0 включ.	1,1	0,8	0,7	1,7
Св. 7,0 до 20,0 включ.	1,1	0,31·X - 1,3	0,15·X - 0,6	0,62·X - 2,6

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95 для измерений с атомизацией гидридов

Диапазон измерений массовой концентрации мышьяка X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 2,0 до 7,0 включ.	0,4	0,17·X-0,2	0,6	0,32·X
Св. 7,0 до 10,0 включ.	0,4	0,17·X- 0,2	0,9	0,32·X
От 10,0 до 15,0 включ.	0,4	0,17·X-0,2	1,6	0,32·X
От 15,0 до 20,0 включ.	0,4	2,0	1,6	4,9

3.2 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 с атомизатором электротермическим и/или пламенным (например, «Квант−Z.ЭТА», «Квант−2А», АА−7000 или аналогичные приборы других марок), снабженный корректором неселективного поглощения фона, комплектом графитовых трубок, кварцевой абсорбционной ячейкой и спектральной лампой с полым катодом для определения мышьяка типа ЛТ−6М, L 2433.

4.1.2 Весы среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 1500 г, дискретность отсчета 0,01 г.

4.1.3 Государственный стандартный образец (ГСО) состава раствора ионов мышьяка (III) ГСО 7264−96.

4.1.4 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770−74 вместимостью: 25 см^3 – 15 шт., 50 см^3 – 10 шт., 100 см^3 − 5 шт., 500 см^3 – 3 шт.

4.1.5 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1,2 по ГОСТ 29227−91 вместимостью: 1 $см^3$ – 1 шт., 2 $см^3$ − 1 шт., 5 $см^3$ − 2 шт., 10 $см^3$ − 2 шт.

4.1.6 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169−91 вместимостью: 1 $см^3$ – 1 шт., 5 $см^3$ − 2 шт., 10 $см^3$ – 1 шт., 20 $см^3$ – 1 шт.

4.1.7 Дозаторы пипеточные одноканальные по ТУ 9452−002−33189998−2002 переменного объема (далее – дозаторы) вместимостью: от 0,5 до 10 $мм^3$ – 1 шт., от 5 до 50 $мм^3$ – 1 шт., от 20 до 200 $мм^3$ –1 шт.

4.1.8 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770−74 вместимостью: 25 $см^3$ – 1 шт., 100 $см^3$ – 1 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.9 Мензурка по ГОСТ 1770−74 вместимостью 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.10 Пробирки градуированные исполнения 2 по ГОСТ 1770−74 с притертой пробкой вместимостью 10 $см^3$ – 2 шт.

4.1.11 Стаканы, тип В, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ − 2 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 2 шт.

4.1.12 Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336−82, диаметром 36 мм – 1 шт., 56 мм – 1 шт.

4.1.13 Генератор гидридных паров (далее - генератор) (например, ГРГ-106, HVG-1 или аналогичный прибор других марок) полной комплектности.

4.1.14 Система микроволновая «Минотавр – 2» или другой марки аналогичного назначения.

4.1.15 Фотолизная камера (например, ФК-12М или аналогичное устройство другой марки) с ультрафиолетовой лампой типа ДРЛ−1000.

4.1.16 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-24/10 по ГОСТ 25336−82 – 5 шт.

4.1.17 Пробирки Эппендорфа полипропиленовые вместимостью 1-2 $см^3$, импортные.

4.1.18 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров любого типа.

4.1.19 Плитка электрическая с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919−83.

4.1.20 Посуда стеклянная для хранения проб и растворов вместимостью 0,25; 0,5 и 1 $дм^3$.

4.1.21 Склянки темного стекла с плотно закрывающимися пробками для хранения растворов вместимостью 0,1 и 0,5 $дм^3$.

4.1.22 Палочка стеклянная по ГОСТ 27460−87 диаметром 4 или 5 мм длиной 20 см.

4.1.23 Ложечка стеклянная диаметром не более 10 мм, длиной 20 см.

4.1.24 Шпатель пластмассовый.

Примечание - Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, 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 11125−84, ос.ч.

4.2.2 Кислота соляная по ГОСТ 14261−77, ос.ч.

4.2.3 Водорода пероксид (перекись водорода) по ГОСТ 10929−76, х.ч.

4.2.4 Натрия тетрагидридоборат (борогидрид натрия) марки Б по ТУ 192162−90, х.ч.

4.2.5 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328−77 , х.ч.

4.2.6 Калий йодистый (йодид калия) по ГОСТ 4232−74, х.ч.

4.2.7 Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456−79, ч.д.а.

4.2.8 Палладиевый матричный модификатор для электротермического атомно-абсорбционного анализа производства фирмы Merck с концентрацией палладия 10 г/дм^3 и азотной кислоты 15% или аналогичный раствор другой фирмы.

4.2.9 Никель азотнокислый, 6-водный (нитрат никеля) по ГОСТ 4055−78, ч.д.а.

4.2.10 Аргон газообразный высокой чистоты по ТУ 6−21−12−94 или высшего сорта по ГОСТ 10157−79.

4.2.11 Ацетилен растворенный марки «Б» по ГОСТ 5457−75 изм. № 1-2, с объемной долей ацетилена не менее 99,1%.

4.2.12 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709−72.

4.2.13 Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6−09−1678−86.

4.2.14 Фильтры мембранные "Владипор МФАС−ОС−2", 0,45 мкм, по ТУ 6−55−221−1−29−89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

4.2.15 Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6−09−1181−76.

4.2.16 Стекловата по ГОСТ 10146−74.

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

5 Метод измерений

5.1 Выполнение измерений массовой концентрации мышьяка основано на измерении атомной абсорбции (далее − абсорбционности) паров мышьяка в нагревающейся электротоком графитовой трубке атомизатора или в кварцевой абсорбционной ячейке, размещенной в воздушно-ацетиленовом пламени горелки.

5.2 Измерение массовой концентрации мышьяка с электротермической атомизацией проб предусматривает дозирование

раствора на внутреннюю поверхность графитовой трубки и нагревание электротоком по специальной температурной программе. На стадии атомизации происходит измерение абсорбционности мышьяка на его резонансной спектральной линии 193,7 нм, излучаемой соответствующей лампой с полым катодом. Измеряемая абсорбционность атомного пара мышьяка пропорциональна его концентрации в анализируемой пробе.

5.3 Измерение массовой концентрации мышьяка с атомизацией гидридов в графитовой трубке или в пламени предусматривает обработку анализируемой пробы йодидом калия для перевода всех присутствующих форм в мышьяк (III), восстановление его борогидридом натрия в летучий гидрид мышьяка (арсин) и перенос образовавшегося арсина потоком аргона в графитовую трубку или кварцевую ячейку, расположенную в пламени горелки.

5.4 При анализе пробы, отфильтрованной через мембранный фильтр 0,45 мкм, определяют массовую концентрацию растворенного мышьяка. Валовое содержание (массовую концентрацию всех форм мышьяка в сумме) определяют, анализируя тщательно перемешанную нефильтрованную пробу.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации мышьяка в пробах природных и очищенных сточных вод 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 ко 2-му 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. Оператор, выполняющий определение, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с препаратами мышьяка.

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

6.6 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица с высшим профессиональным образованием, имеющие стаж работы в

лаборатории не менее полугода, прошедшие соответствующую подготовку для работы с электрооборудованием и сжатыми газами, освоившие прибор и методику анализа.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20±5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения мышьяка производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Для определения растворенного мышьяка пробы как можно быстрее после отбора (не позже 4 ч) фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 10 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты и затем в дистиллированной воде. Первые порции фильтрата отбрасывают. Пробу консервируют добавлением соляной кислоты, разбавленной 1:1, из расчета 1 $см^3$ на каждые 100 $см^3$ воды до pH менее 2 (контроль с помощью универсальной индикаторной бумаги). Пробы хранят до анализа в стеклянной посуде не более 1 мес.

Для определения валового содержания мышьяка (суммарного содержания всех форм) пробу не фильтруют, подкисляют соляной кислотой и хранят до анализа в стеклянной посуде не более 1 мес.

9.2 Приготовление растворов и реактивов

9.2.1 Раствор соляной кислоты, 0,01 моль/$дм^3$

С помощью градуированной пипетки вместимостью 1 $см^3$ помещают 0,4 $см^3$ соляной кислоты в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в склянке с плотно закрывающейся пробкой.

9.2.2 Раствор соляной кислоты, 0,1 моль/$дм^3$

С помощью градуированной пипетки вместимостью 5 $см^3$ помещают 4 $см^3$ соляной кислоты в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и доводят

до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в склянке с плотно закрывающейся пробкой.

9.2.3 Раствор соляной кислоты, 2 моль/дм^3

В мензурку вместимостью 1000 см^3 с помощью мерного цилиндра вместимостью 250 см^3 помещают 165 см^3 соляной кислоты и доводят до 1000 см^3 дистиллированной водой. Раствор хранят в склянке с плотно закрывающейся пробкой.

9.2.4 Раствор соляной кислоты, 5 моль/дм^3

Отмеряют 590 см^3 дистиллированной воды и 410 см^3 соляной кислоты с помощью цилиндра вместимостью 1000 см^3, помещают в стакан вместимостью 1000 см^3 и перемешивают раствор стеклянной палочкой. Раствор хранят в склянке с плотно закрывающейся пробкой.

9.2.5 Раствор борогидрида натрия, 4 г/дм^3

Помещают 2,5 г гидроксида натрия в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют примерно в 100 см^3 дистиллированной воды. Затем добавляют 2,0 г борогидрида натрия, после его растворения доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой. Применяют свежеприготовленный раствор.

9.2.6 Раствор борогидрида натрия, 1г/дм^3

В стакан вместимостью 250 см^3 с помощью мерного цилиндра вместимостью 100 см^3 отмеряют 25 см^3 раствора борогидрида натрия, приготовленного по 9.2.5, и 75 см^3 дистиллированной воды, перемешивают раствор стеклянной палочкой. Применяют свежеприготовленный раствор.

9.2.7 Раствор йодида калия, 200 г/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 20,0 г йодида калия, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в темной в склянке с плотно закрывающейся пробкой не более недели.

9.2.8 Раствор гидроксиламина солянокислого, 100 г/дм^3

Помещают 10,0 г гидроксиламина солянокислого в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в 50 см^3 дистиллированной воды, после растворения доводят объем раствора в колбе до метки. Раствор хранят в склянке с плотно закрывающейся пробкой не более двух недель.

9.2.9 Раствор нитрата никеля с концентрацией ионов никеля 50 г/ дм^3

Помещают 15,5 г нитрата никеля в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в 50 см^3 дистиллированной воды и доводят объем раствора в колбе до метки. Раствор хранят в плотно закрытой склянке.

9.2.10 Раствор нитрата палладия с концентрацией ионов палладия 2 г/дм^3

В сухую пробирку Эппендорфа вместимостью 1−2 см^3 с помощью дозатора вместимостью от 20 до 200 мм^3 помещают 40 мм^3 раствора с концентрацией палладия 10 г/дм^3 и 160 мм^3 дистиллированной воды, тщательно перемешивают. Раствор хранят в плотно закрытой пробирке не более двух недель.

9.2.11 Очистка фильтров и стекловаты

Для фильтрования раствора пробы после обработки в микроволновом поле бумажные фильтры «синяя лента» смачивают 50 см^3 раствора соляной кислоты 0,1 моль/дм^3, затем промывают от кислоты дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге.

Стекловату очищают кипячением в течение 10 минут в растворе соляной кислоты 2 моль/дм^3, затем дистиллированной водой отмывают от кислоты до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге.

9.3 Приготовление градуировочных растворов

9.3.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией мышьяка (III) 0,100 мг/см^3.

9.3.2 Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу ГСО и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку вместимостью 10 см^3. Отбирают 5,0 см^3 образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Добавляют 1,0 см^3 соляной кислоты, доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой, перемешивают. Массовая концентрация мышьяка в градуировочном растворе № 1 составит 10,0 мг/дм^3 (если концентрация мышьяка в ГСО не равна точно 0,100 мг/см^3, рассчитывают массовую концентрацию мышьяка в градуировочном растворе № 1 в соответствии с концентрацией конкретного образца). Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 1 мес.

9.3.3 Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 1,0 см^3 градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем до

метки раствором соляной кислоты, 0,01 моль/дм^3. Массовая концентрация мышьяка в градуировочном растворе № 2 составит 100 мкг/дм^3. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 10 дней.

9.4 Приготовление градуировочных образцов

9.4.1 Для приготовления градуировочных образцов отмеряют 1,0; 1,5; 2,5; 3,5; 5,0; 7,5 и 10,0 см^3 градуировочного раствора № 2 градуированными пипетками вместимостью 1, 5 и 10 см^3, переносят в мерные колбы вместимостью 50 см^3, доводят до метки раствором соляной кислоты с концентрацией 0,01 моль/дм^3 для выполнения измерений с электротермической атомизацией растворов. Для выполнения измерений с атомизацией гидридов градуировочные образцы доводят до метки раствором соляной кислоты, 2 моль/дм^3. Растворы тщательно перемешивают.

Массовые концентрации мышьяка в полученных образцах равны соответственно 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0; 15,0; 20,0 мкг/дм^3. Растворы готовят в день использования.

9.4.2 Для выполнения измерений с генерацией гидридов пипеткой с одной отметкой отбирают по 20,0 см^3 градуировочных образцов, помещают их в мерные колбы вместимостью 25 см^3, приливают по 1 см^3 раствора гидроксиламина солянокислого, перемешивают. Через 15 мин прибавляют 2 см^3 раствора йодида калия, выдерживают 20 мин при комнатной температуре, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

9.5 Подготовка измерительного прибора

9.5.1 Атомно-абсорбционный спектрофотометр готовят к работе в соответствии с техническим описанием или руководством по эксплуатации.

Настраивают спектрофотометр на определение мышьяка. Устанавливают в прибор лампу с полым катодом для определения мышьяка (длина волны аналитической линии 193,7 нм), настраивают оптимальный режим работы лампы и ширину щели монохроматора, юстируют положение лампы с полым катодом по максимуму интенсивности излучения. Помещают в атомизатор графитовую трубку и несколько раз проводят цикл измерения пустой трубки, величина абсорбционности не должна превышать 0,01. При этом условии трубка готова к работе.

9.5.2 Для измерения массовой концентрации мышьяка при электротермической атомизации гидридов внутреннюю поверхность графитовой трубки предварительно (по меньшей мере за день до начала

измерений) смачивают 40 мм^3 раствора нитрата палладия (2 г/дм^3), оставляют при комнатной температуре до полного высыхания (обычно на ночь). На следующий день восстановление нанесенного на стенки трубки палладия проводят в соответствии с программой нагрева атомизатора, приведенной в таблице 3, в режиме включенного газа-аргона.

Таблица 3 – Температурная программа для восстановления палладия на внутренней поверхности трубки

Стадия подготовки трубки	Время, с		Конечная температура, °С
	нарастания температуры	выдержки температуры	
Испарение	9	9	40
Пиролиз 1	9	9	60
Пиролиз 2	9	9	1000
Пиролиз 3	0	1	1000
Атомизация	0	2	1100
Очистка	0	2	1100

9.5.3 Генератор готовят к работе в соответствии с руководством по эксплуатации.

Подсоединяют гибкую отводную трубку аргоновой магистрали прибора к входному отверстию генератора.

К выходу генератора посредством гибкой трубки (далее – газоотводная трубка) присоединяют наконечник (стеклянный или пластмассовый) для переноса летучих гидридов в графитовую трубку или кварцевую абсорбционную ячейку, размещаемую в пламени горелки.

Устанавливают режим работы генератора (ручной или автоматический) в соответствии с руководством по эксплуатации.

9.6 Установление градуировочных зависимостей

9.6.1 Для установления градуировочных зависимостей при электротермической атомизации растворов выполняют три измерения аналитического сигнала (абсорбционности) раствора холостого опыта (раствор соляной кислоты, 0,01 моль/дм^3), результаты которых усредняют, если они отличаются друг от друга не более чем на 25 % по отношению к среднему значению. Далее выполняют не менее двух измерений градуировочных образцов в порядке возрастания их концентраций. Полученные результаты для каждого образца усредняют между собой, если расхождения между ними по отношению к среднему значению не превышают 20% для образцов с концентрацией мышьяка 3,0 и 5,0 мкг/дм^3 и 15% - для остальных образцов. Средние значения аналитического сигнала используются для расчета градуировочных зависимостей по программе обработки данных спектрофотометра в координатах: массовая кон-

центрация мышьяка в мкг/дм^3 – величина аналитического сигнала в единицах абсорбционности.

9.6.2 Для установления градуировочных зависимостей с атомизацией гидридов в графитовой трубке выполняют по три измерения аналитического сигнала одного и того же раствора при атомизации раствора холостого опыта и градуировочных образцов в порядке возрастания их концентраций.

Для расчета массовой концентрации мышьяка используют второе, как правило, наибольшее значение аналитического сигнала, полученное от одного и того же раствора. Измерения повторяют со вторым раствором и полученные наибольшие значения усредняют, если расхождения между ними по отношению к средним не превышают 25 % для холостого опыта, 15 % для образцов с концентрацией от 2,0 до 10,0 мкг/дм^3 и 10 % − свыше 10 мкг/дм^3. По полученным усредненным сигналам рассчитываются градуировочные зависимости.

9.6.3 Для установления градуировочных зависимостей с атомизацией гидридов в пламени выполняют по три измерения аналитического сигнала раствора холостого опыта (раствор соляной кислоты, 2 моль/дм^3), результаты которых усредняют, если они отличаются друг от друга не более чем на 25 % по отношению к среднему значению. Далее выполняют не менее двух измерений градуировочных образцов в порядке возрастания их концентраций и полученные значения усредняют, если расхождения между ними не превышают величин, указанных в 9.6.2 для образцов с соответствующей концентрацией. Средние значения аналитического сигнала используются для расчета градуировочных зависимостей.

9.6.4 Градуировочные зависимости устанавливают перед измерением массовых концентраций мышьяка в пробах воды, а также после замены графитовой трубки, кварцевой абсорбционной ячейки или спектральной лампы.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Подготовка проб к анализу

10.1.1 Если анализируемые воды визуально не загрязнены и не окрашены, предварительно для определения массовой концентрации мышьяка выполняют электротермическую атомизацию пробы, как описано в 10.2, обращая внимание на вид абсорбционных спектров; наблюдаемая пиковая абсорбционность фона пробы не должна превышать величину 0,7. В противном случае, для уменьшения высокого фонового поглощения можно провести предварительное ультрафиолетовое (УФ) облучение пробы для разрушения органических веществ по 10.1.3 или

разбавить пробу в соответствии с 10.2.2 для уменьшения минерализации (при достаточно высокой концентрации мышьяка).

10.1.2 Для выполнения измерений с атомизацией гидридов необходимо все формы мышьяка в анализируемой пробе перевести в мышьяк (III). Для этого пипеткой с одной отметкой отбирают 20,0 $см^3$ пробы, помещают в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, приливают 1 $см^3$ раствора гидроксиламина солянокислого, перемешивают. Через 15 мин прибавляют 2 $см^3$ раствора йодида калия, выдерживают 20 мин при комнатной температуре, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Измерение массовой концентрации мышьяка выполняют в соответствии с 10.3.

10.1.3 Если пробы вод заметно окрашены или при гидрировании наблюдается вспенивание пробы (что свидетельствует о присутствии значительных количеств органических веществ), необходимо проведение окислительного разрушения органических соединений УФ−облучением или в микроволновом поле.

10.1.4 Для выполнения измерений с разрушением органической матрицы пробы УФ−облучением в кварцевую пробирку фотолизной камеры с помощью пипетки с одной отметкой помещают 20,0 $см^3$ анализируемой пробы, прибавляют по 0,5 $см^3$ перекиси водорода и азотной кислоты. Выполняют облучение в течение 20 минут, после охлаждения переносят раствор в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ для перевода всех форм в мышьяк (III), как описано в 10.1.2. Далее выполняют измерение массовой концентрации мышьяка согласно 10.3. Если результат измерения массовой концентрации мышьяка превышает 20 мкг/$дм^3$, в кварцевую пробирку фотолизной камеры помещают меньшую аликвоту (от 5 до 15 $см^3$) анализируемой пробы, прибавляют необходимый (до 20 $см^3$) объем дистиллированной воды и повторяют измерение.

10.1.5 Для выполнения измерений с разрушением органической матрицы в микроволновом поле в контейнер для пробоподготовки микроволновой системы с помощью пипетки с одной отметкой помещают 20,0 $см^3$ анализируемой пробы, добавляют 1 $см^3$ перекиси водорода и 3 $см^3$ азотной кислоты. Контейнер переносят в реактор прибора и проводят цикл нагревания раствора под давлением в соответствии с методическими указаниями для данного прибора по разложению органических веществ в природных и сточных водах. К остатку пробы в контейнере прибавляют примерно 5-10 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают и количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ для дальнейшего перевода всех форм в мышьяк (III), как описано в 10.1.2. Далее выполняют измерение массовой концентрации мышьяка, как описано в 10.3. Если результат измерения массовой концентрации мышьяка превышает 20 мкг/$дм^3$, в контейнер для разложения пробы помещают меньшую аликвоту (от 5 до 15 $см^3$) анализируемой пробы, прибавляют необходимый (до 20 $см^3$) объем дистиллированной воды и повторяют измерение.

10.1.6 При определении валового содержания мышьяка выполняют предварительную обработку пробы в микроволновом поле как описано в 10.1.5. Раствор после обработки фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» или стекловату в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, промывают контейнер и фильтр двумя порциями дистиллированной воды по 3 $см^3$, промывные воды собирают в ту же мерную колбу для дальнейшего перевода всех форм в мышьяк (III), как описано в 10.1.2. Далее выполняют измерение массовой концентрации мышьяка в соответствии с 10.3.

10.2 Выполнение измерений с электротермической атомизацией проб

10.2.1 В сухую пробирку Эппендорфа вместимостью 1−2 $см^3$ с помощью пипетки с одной отметкой помещают 1,0 $см^3$ анализируемой пробы, дозатором вместимостью от 0,5 до 10 $мм^3$ прибавляют 2 $мм^3$ раствора модификатора – раствора нитрата палладия (с концентрацией 10 г/$дм^3$) или нитрата никеля (50 г/$дм^3$), тщательно перемешивают. В соответствии с руководством по эксплуатации прибора аликвоту полученного раствора (5 или 20 $мм^3$) с помощью дозатора помещают в графитовую трубку атомизатора и проводят не менее двух измерений массовой концентрации мышьяка. Одновременно с серией анализируемых проб выполняют измерение холостой пробы, используя раствор соляной кислоты, 0,01 моль/$дм^3$.

10.2.2 При получении результата измерения массовой концентрации мышьяка свыше 20,0 мкг/$дм^3$ пробу разбавляют. Для этого отбирают от 1,0 до 10,0 $см^3$ анализируемой пробы, помещают в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, доводят до метки раствором соляной кислоты, 0,01 моль/$дм^3$,и тщательно перемешивают. Аликвоту пробы для разбавления выбирают так, чтобы измеренная массовая концентрация мышьяка в разбавленной пробе находилась в пределах от 5 до 10 мкг/$дм^3$. Далее выполняют измерения согласно 10.2.1.

10.3 Выполнение измерений с атомизацией гидридов

10.3.1 Для выполнения измерений с электротермической атомизацией гидридов на внутреннюю поверхность подготовленной к работе графитовой трубки (согласно 9.5.2) с помощью дозатора помещают 2 $мм^3$ раствора нитрата никеля. Генератор перед проведением измерений тщательно промывают раствором соляной кислоты, 2 моль/$дм^3$. В стакан генератора для пробы помещают 20,0 $см^3$ подготовленного по 10.1.2 раствора пробы, в другой стакан – 40 $см^3$ восстановителя − борогидрида натрия с концентрацией 1 г/$дм^3$.

Включают опцию «Программа нагрева печи» в пункте «Сервис» главного меню спектрофотометра для индикации выполнения стадий программы нагрева графитовой трубки атомизатора. Вводят наконечник

газоотводной трубки генератора в дозировочное отверстие графитовой трубки и удерживают его в вертикальном положении. Включают генератор и запускают цикл измерений кнопкой «Start» в программе управления спектрофотометром. Внимательно следят за указателем в окне «Программа нагрева печи». За время стадий «Испарение» и «Пиролиз 1» (суммарная длительность составляет 60 с) происходит образование летучего гидрида мышьяка в генераторе, перенос его в графитовую трубку и осаждение в виде восстановленного мышьяка на ее внутренней поверхности. При переходе указателя в окне «Программа нагрева печи» на стадию «Пиролиз 2» быстро вынимают наконечник из графитовой трубки. Размещают газоотводную трубку на поверхности спектрофотометра таким образом, чтобы наконечник не касался посторонних предметов. После завершения программы нагрева на дисплее компьютера наблюдается результат измерения массовой концентрации мышьяка в анализируемом растворе. Таким образом выполняют три последовательных измерения одного и того же раствора, выбирая для расчета результат второго (максимального) измерения. Одновременно с серией анализируемых проб выполняют измерение холостой пробы, используя 20 $см^3$ раствора соляной кислоты 2 моль/$дм^3$.

10.3.2 Для выполнения измерений с атомизацией гидридов в воздушно-ацетиленовом пламени устанавливают в генератор емкости с борогидридом натрия концентрации 4 г/$дм^3$ и раствором соляной кислоты, 5 моль/$дм^3$. Настраивают генератор на подачу раствора пробы в реактор для образования гидридов в соответствии с инструкцией. Входную трубку генератора опускают в раствор пробы, подготовленного по 10.1.2. К выходу генератора посредством газоотводной трубки присоединяют кварцевую абсорбционную ячейку, размещаемую в пламени горелки. Затем выполняют измерения в соответствии с руководством по эксплуатации. Одновременно с серией анализируемых проб выполняют измерение холостой пробы, используя раствор соляной кислот, 2 моль/$дм^3$.

10.3.3 При получении результата измерения массовой концентрации мышьяка свыше 20,0 мкг/$дм^3$ пробу разбавляют. Для этого пипеткой с одной отметкой отбирают от 1,0 до 20,0 $см^3$ анализируемой пробы, помещают в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, доводят до метки раствором соляной кислоты, 2 моль/$дм^3$, тщательно перемешивают. Аликвоту пробы для разбавления выбирают так, чтобы измеренная массовая концентрация мышьяка в разбавленной пробе находилась в пределах от 10 до 20 мкг/$дм^3$. Далее выполняют обработку пробы, разбавленной в соответствии с 10.1, и проводят измерения согласно 10.3.1 – 10.3.2.

10.4 Мешающие влияния и их устранение

10.4.1 Выполнению измерений массовой концентрации мышьяка при электротермической атомизации анализируемой пробы мешает нахождение мышьяка в водах в виде мышьякорганических соединений, высокая минерализация вод, присутствие взвешенных частиц, а также большого количества органических веществ вод (о чем может свидетельствовать наличие окраски и высокая фоновая абсорбционность пробы).

Минерализация вод и присутствие органических веществ в процессе атомизации пробы приводят к возникновению фонового (неселективного) поглощения. Если воды интенсивно окрашены и минерализация превышает 5 г/дм^3, высокое (свыше 0,7 единиц фоновой пиковой абсорбционности) неселективное поглощение вызывает искажение результатов измерений. Для автоматической коррекции неселективного поглощения используется дейтериевая лампа или обратный эффект Зеемана (наложение переменного магнитного поля на атомизатор), а для уменьшения фона - введение в измеряемые растворы модификатора матрицы пробы - раствора азотнокислого никеля или палладия.

При достаточно высоком содержании мышьяка мешающее влияние избыточной минерализации можно устранить разбавлением пробы дистиллированной водой.

Мешающее влияние взвешенных веществ устраняют фильтрованием пробы.

10.4.2 Определению массовой концентрации мышьяка с атомизацией гидридов не мешает высокая минерализация вод.

Мешающее влияние взвешенных веществ устраняют фильтрованием пробы.

10.4.3 Для разложения комплексных соединений мышьяка с органическими веществами в неокрашенных и слабоокрашенных водах достаточно предварительного УФ−облучения проб, для интенсивно окрашенных или сильно загрязненных вод может потребоваться разрушительное окисление в микроволновом поле.

10.4.4 При переводе всех форм в мышьяк (III) для предотвращения пожелтения растворов (вследствие выделения избыточного свободного йода) добавляют гидроксиламин солянокислый.

11 Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию мышьяка X, мкг/дм^3 в анализируемой пробе воды рассчитывают по градуировочной зависимости.

Если для анализа пробу разбавляли, массовую концентрацию мышьяка X, мкг/дм^3 в анализируемой пробе рассчитывают с учетом степени разбавления.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерения массовой концентрации мышьяка в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \ (P = 0{,}95), \qquad (2)$$

где $\overline{X}$ − среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2{,}77\ \sigma_r$); при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2;

$\pm\Delta$ − границы характеристики погрешности измерения данной массовой концентрации мышьяка, мкг/дм^3 (см. таблицы 1 и 2).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности, которые не должны содержать более двух значащих цифр.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_л \ (P=0{,}95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (3)$$

где $\pm\Delta_л$ – границы характеристик погрешности результатов анализа, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мкг/дм^3 .

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12.3 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным 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 повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

− контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.1.2 Периодичность 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 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 в соответствии с разделом 10.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = \left| X_1 - X_2 \right| , \quad (4)$$

где X_1, X_2 – результаты единичных измерений массовой концентрации мышьяка в пробе, мкг/дм^3.

13.2.3 Предел повторяемости r_n, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_n = 2{,}77 \cdot \sigma_r , \quad (5)$$

где σ_r – показатель повторяемости, мкг/дм^3 (см. таблицы 1 и 2).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_n . \quad (6)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (6) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3{,}6 \cdot \sigma_r$. 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 мышьяка в рабочей пробе превышает величину концентрации, соответствующую нижнему пределу диапазона измерений массовой концентрации в пять раз и более (см. таблицу 1). В противном случае оперативный контроль проводят с

использованием метода добавок согласно п.13.4. Для введения добавок используют ГСО.

13.3.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_{K_1} с нормативом контроля $К_1$.

13.3.3 Результат контрольной процедуры K_{K_1}, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_{K_1} = \overline{X}'' + (\eta - 1)\overline{X}' - \overline{X} - C, \quad (7)$$

где $\overline{X}''$ − результат контрольного измерения массовой концентрации мышьяка в пробе, разбавленной в η раз, с известной добавкой, мкг/дм^3;

$\overline{X}'$ − результат контрольного измерения массовой концентрации мышьяка в пробе, разбавленной в η раз, мкг/дм^3;

$\overline{X}$ − результат измерения массовой концентрации мышьяка в рабочей пробе, мкг/дм^3;

C − концентрация добавки, мкг/дм^3.

13.3.4 Норматив контроля $К_1$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_1 = \sqrt{\Delta^2_{л_{X''}} + (\eta - 1)^2 \cdot \Delta^2_{л_{X'}} + \Delta^2_{л_X}}, \quad (8)$$

где $\Delta_{л_{X''}}, \Delta_{л_{X'}}$ и $\Delta_{л_X}$ – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации мышьяка в разбавленной пробе с добавкой, разбавленной пробе и в рабочей пробе соответственно, мкг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{л_{X''}} = 0{,}84\,\Delta_{X''}$, $\Delta_{л_{X'}} = 0{,}84\,\Delta_{X'}$ и $\Delta_{л_X} = 0{,}84 \cdot \Delta_X$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$\left| K_{K_1} \right| \le К_1, \quad (9)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (9) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (9) 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 путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_{K_2} с нормативом контроля K_2.

13.4.2 Результат контрольной процедуры K_{K_2}, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_{K_2} = \overline{X}''' - \overline{X} - C, \quad (10)$$

где $\overline{X}'''$ – среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации мышьяка в пробе с известной добавкой, мкг/дм^3.

13.4.3 Норматив контроля погрешности K_2, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_2 = \sqrt{\Delta^2_{л_{X'''}} + \Delta^2_{л_X}}, \quad (11)$$

где $\Delta_{л_{X'''}}$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и соответствующее массовой концентрации мышьяка в пробе с известной добавкой, мкг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{л_{X'''}} = 0{,}84\,\Delta_{X'''}$ и $\Delta_{л_X} = 0{,}84 \cdot \Delta_X$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13.4.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$\left| K_{K_2} \right| \le K_2, \quad (12)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (12) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (12) 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

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R. \qquad (13)$$

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

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

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (8632) 22-44-70
Телефон (8632) 22-66-68
E-mail ghi@aaanet.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 526.01.00175-2012

Методика измерений массовой концентрации мышьяка в водах атомно-абсорбционным методом,

разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр-т Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону. 344090

и регламентированная РД 52.24.526-2012 Массовая концентрация мышьяка в водах. Методика измерений атомно-абсорбционным методом (27 с.),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблице 1 и 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений массовой концентрации мышьяка, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95 для измерений с электротермической атомизацией проб

Диапазон измерений массовой концентрации мышьяка X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 3,0 до 5,0 включ.	0,3	0,8	0,7	1,7
Св. 5,0 до 7,0 включ.	1,1	0,8	0,7	1,7
Св. 7,0 до 20,0 включ.	1,1	0,31·X - 1,3	0,15·X - 0,6	0,62·X - 2,6

Таблица 2 – Диапазон измерений массовой концентрации мышьяка, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95 для измерений с атомизацией гидридов

Диапазон измерений массовой концентрации мышьяка X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 2,0 до 7,0 включ.	0,4	0,17·X-0,2	0,6	0,32·X
Св. 7,0 до 10,0 включ.	0,4	0,17·X- 0,2	0,9	0,32·X
От 10,0 до 15,0 включ.	0,4	0,17·X-0,2	1,6	0,32·X
От 15,0 до 20,0 включ.	0,4	2,0	1,6	4,9

Таблица 3 - Диапазон измерений массовой концентрации мышьяка, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95 для измерений с электротермической атомизацией проб

Диапазон измерений Массовой концентрации мышьяка X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3
От 3,0 до 5,0 включ.	0,8	2,2
Св. 5,0 до 7,0 включ.	3,0	2,2
Св. 7,0 до 20,0 включ.	3,0	0,86·X – 3,6

Таблица 4 - Диапазон измерений массовой концентрации мышьяка, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95 для измерений с атомизацией гидридов

Диапазон измерений массовой концентрации мышьяка X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое Отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3
От 2,0 до 7,0 включ.	1,1	0,47·X - 0,6
Св. 7,0 до 10,0 включ.	1,1	0,47·X - 0,6
От 10,0 до 15,0 включ.	1,1	0,47·X - 0,6
От 15,0 до 20,0 включ.	1,1	5,5

2 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.526-2012.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи свидетельства 16.01.2012.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова