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 52.18.191 – 2018

МАССОВАЯ ДОЛЯ КИСЛОТОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ ПОЧВ, ГРУНТОВ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии

Обнинск
2019

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ П.Е. Тулупов, д-р хим. наук, Н.Н. Лукьянова, канд. хим. наук, Т.Н. Моршина, канд. биол. наук, Т.Б. Мамченко, канд. физ.-мат. наук, Е.П. Вирченко, Л.П. Копылова

3 СОГЛАСОВАН с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 20.06.2018

4 УТВЕРЖДЕН Руководителем Росгидромета 22.06.2018

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 25.07.2018 № 330

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ»

Свидетельство об аттестации методики измерений № С36.191.RA.RU.311345−2017 от 08.12.2017

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.18.191– 2018 от 29.06.2018

7 ВЗАМЕН РД 52.18.191−89 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, цинка, свинца, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2027 год

9 ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 3
4 Требования к показателям точности измерений 4
5 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, материалам, реактивам 6
6 Метод измерений 9
7 Требования безопасности, охраны окружающей среды 9
8 Требования к квалификации операторов 10
9 Требования к условиям измерений 10
10 Подготовка к выполнению измерений 11
10.2 Отбор и хранение проб 11
10.3 Приготовление растворов и реактивов 12
10.4 Кислотное разложение проб 16
10.5 Подготовка спектрометров к работе 16
10.6 Установление градуировочной характеристики 18
11 Порядок выполнения измерений 19
12 Обработка результатов измерений 19
14 Внутренний контроль качества результатов измерений 21
14.1 Общие положения 21
14.2 Оперативный контроль погрешности с использованием ОК 22
14.3 Оперативный контроль погрешности с использованием метода варьирования навески 23
14.4 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений 24

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

МАССОВАЯ ДОЛЯ КИСЛОТОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ ПОЧВ, ГРУНТОВ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии

Дата введения – 2019–11–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерения массовой доли кислоторастворимых форм алюминия, бария, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, мышьяка, никеля, свинца, хрома, цинка (далее – металлы) в пробах почв, грунтов и донных отложений (далее – пробы) методом атомно-абсорбционной спектрометрии в режимах пламенной или электротермической атомизации.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.004–91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

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

ГОСТ 12.4.009–83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021–75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 17.1.5.01–80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязнённость

ГОСТ 17.4.3.01–2017 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 17.4.4.02–2017 Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа

ГОСТ 12071–2014 Грунты. Отбор, упаковка, транспортирование и хранение образцов

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

РМГ 76–2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

П р и м е ч а н и я

1 Ссылки на остальные нормативные и технические документы приведены в разделе 5.

2 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных нормативных документов:

- национальных стандартов – в информационной системе общего пользования на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году;

- рекомендаций по межгосударственной стандартизации (РМГ) – по ежегодно издаваемому указателю «Нормативные документы в области метрологии», документов Росгидромета по РД 52.18.5-2012 и дополнений к нему – ежегодно издаваемым информационным указателям нормативных документов.

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 Термины и определения

В настоящем руководящем документе применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **грунты:** Горные породы, преимущественно рыхлые, подстилающие почву слоями, расположенными в современной коре выветривания.

3.2 **донные отложения:** Донные наносы и твердые частицы, образовавшиеся и осевшие на дно в результате внутриводоёмных процессов, в которых участвуют вещества как естественного происхождения, так и антропогенные.

3.3

единичное определение: Однократное проведение всей последовательности операций, предусмотренной методикой анализа вещества или материала объекта аналитического контроля.

[ГОСТ Р 52361–2005, статья 23]

3.4

параллельные определения: Серия единичных определений, выполненных в условиях повторяемости.

[ГОСТ Р 52361–2005, статья 24]

3.5 **почва:** Поверхностный слой суши, возникший в результате изменения горных пород под воздействием живых и мёртвых организмов (растительных, животных и микроорганизмов), солнечного тепла и атмосферных осадков.

3.6 **проба:** Часть почвы, грунта или донных отложений, отобранная для анализа и отражающая их химический состав.

3.7 **основной градуировочный раствор:** Раствор с известной массовой концентрацией металла, который используется для приготовления рабочих градуировочных растворов.

3.8 **рабочий градуировочный раствор:** Раствор с известной массовой концентрацией металла, который используется для установления градуировочной характеристики.

3.9 **результат измерений:** Значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерений.

3.10 **холостая проба:** Проба, проходящая все стадии анализа, что и реальная проба, но не содержащая определяемый компонент.

4 Требования к показателям точности измерений

4.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с принятой вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведённых в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 − Диапазоны измерения массовой доли кислоторастворимых форм металлов, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики

Наименование металла	Режим атомизации	Диапазон измерения массовой доли кислоторастворимых форм металлов, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %,	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, %
Алюминий	ПА*	От 125 до 250000 включ.	10	14	28
Барий	ЭТА**	От 1,5 до 500,0 включ.	7	12,5	25
	ПА*	От 25 до 50000 включ.	7	11	22
Ванадий	ЭТА**	От 0,2 до 500,0 включ.	13	15	30
	ПА*	От 25 до 150000 включ.	7	12	24
Железо	ПА*	От 5 до 250000 включ.	7	10	20
Кадмий	ЭТА**	От 0,01 до 0,33 включ.	12	20	40
		Св. 0,33 до 10,0 включ.	15	17	35
	ПА*	От 2,5 до 2500,0 включ.	4	6	12
Кобальт	ЭТА**	От 0,1 до 250,0 включ.	9	13,5	27
	ПА*	От 2,5 до 5000,0 включ.	7	13	26
Марганец	ПА*	От 2,5 до 5000,0 включ.	10	12	24
Медь	ЭТА**	От 0,1 до 25,0 включ.	9	13	26
	ПА*	От 2,5 до 5000,0 включ.	9	12	24
Мышьяк	ЭТА**	От 0,25 до 125,0 включ.	8	10	20
Никель	ЭТА**	От 0,1 до 50,0 включ.	8	13	27
	ПА*	От 2,5 до 5000,0 включ.	4	11,5	23
Свинец	ЭТА**	От 0,2 до 250,0 включ.	5	11	22
	ПА*	От 25 до 50000 включ.	7	11	22
Хром	ЭТА**	От 0,1 до 25,0 включ.	15	19	38
	ПА*	От 10 до 10000 включ.	9	13,5	27
Цинк	ПА*	От 1,5 до 2500,0 включ.	9	12	25

*Пламенная атомизация.
**Электротермическая атомизация.

5 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, материалам, реактивам

5.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование и материалы:

5.1.1 Атомно-абсорбционный спектрометр с пламенным атомизатором, снабжённый корректором неселективного поглощения фона, спектральными лампами с полым катодом для определения алюминия, бария, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка (далее – пламенный спектрометр), типа Varian AA 140 или любой другой с аналогичными характеристиками.

5.1.2 Атомно-абсорбционный спектрофотометр любого типа с электротермическим атомизатором, снабжённый корректором неселективного поглощения фона, графитовыми кюветами из высокоплотного графита с пиропокрытием и с пиропокрытием и платформой, спектральными лампами с полым катодом для определения бария, ванадия, кадмия, кобальта, меди, мышьяка, никеля, свинца, хрома (далее – спектрометр с электротермической атомизацией) типа Shimadzu AA 7000 или любой другой с аналогичными характеристиками.

5.1.3 Ацетилен, растворённый и газообразный технический по ГОСТ 5457–75.

5.1.4 Аргон газообразный и жидкий по ГОСТ 10157–2016.

5.1.5 Медицинская закись азота по ФС-42-2926–99.

5.1.6 Весы неавтоматического действия среднего (III) класса точности с максимальной нагрузкой 200 г по ГОСТ 53228–2008.

5.1.7 Баня водяная по ТУ 64–1–2850–80.

5.1.8 Сушильный электрический шкаф с температурой нагревания от 30 до 200 °С.

5.1.9 Аквадистиллятор ДЭ-4-2 по ТУ–16–10721–79.

5.1.10 Аппарат для получения воды для лабораторного анализа типа БД-2 по ТУ 25–11–1592–81.

5.1.11 Одноканальные пипетки переменного объема вместимостью от 0,2 до 1,0 $см^3$ с погрешностью дозирования не более 2 % фирмы Eppendorf – 2 шт.

5.1.12 Полипропиленовые наконечники к пипеткам Eppendorf вместимостью от 0,2 до 1,0 $см^3$ – 100 шт.

5.1.13 Одноканальные пипетки переменного объёма вместимостью от 1,0 до 5,0 $см^3$ с погрешностью дозирования не более 0,6 % фирмы LAB MATE$^+$ – 1 шт.

5.1.14 Полипропиленовые наконечники к пипеткам LAB MATE$^+$, вместимостью от 1,0 до 5,0 $см^3$ – 100 шт.

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

5.1.16 Колбы типа Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336–82 номинальной вместимостью 50 $см^3$ – 50 шт.

5.1.17 Колбы мерные исполнения 2, 2-го класса точности по ГОСТ 1770–74 вместимостью: 25 $см^3$ – 10 шт., 50 $см^3$ – 50 шт., 100 $см^3$ – 25 шт., 500 $см^3$ – 2 шт., 1000 $см^3$ – 5 шт.

5.1.18 Пробирки мерные исполнения 2 по ГОСТ 1770–74 вместимостью 10 мл – 50 шт.

5.1.19 Склянки и банки стеклянные с винтовым горлом, с прокладкой и крышкой или с притертой пробкой для хранения реактивов по ТУ 6–19–45–74 вместимостью: 50 $см^3$ – 10 шт., 100 $см^3$ – 10 шт., 500 $см^3$ – 2 шт.

5.1.20 Флаконы и банки цилиндрические полиэтиленовые с навинчивающимися крышками для хранения проб и реактивов по ТУ 6–19–45–74 вместимостью: 25 $см^3$ – 50 шт., 50 $см^3$ – 100 шт., 100 $см^3$ – 10 шт., 200 $см^3$ – 3 шт., 500 $см^3$ – 2 шт., 1000 $см^3$ – 2 шт.

5.1.21 Ступка № 4 по ГОСТ 9147–80.

5.1.22 Сито лабораторное ВТ 206.01.000-01 по ТУ 4846–010–11149834–2014.

5.1.23 Воронки типа В, ХС по ГОСТ 25336–82 диаметром 56 мм – 50 шт., диаметром 36 мм – 50 шт.

5.1.24 Цилиндры мерные исполнения 1 по ГОСТ 1770–74 вместимостью 500 $см^3$ – 2 шт.

5.1.25 Фильтры обеззоленные «белая лента» по ТУ 2642–001–68085491–2011 диаметром 11,0 см.

5.1.26 Стаканчики весовые алюминиевые с крышками, ВС-1 – 50 шт.

5.1.27 Эксикатор исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 диаметром корпуса 250 мм.

5.1.28 Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-89.

5.1.29 Государственный стандартный образец (далее – ГСО) состава раствора ионов алюминия ГСО 7269–96.

5.1.30 ГСО состава раствора ионов бария ГСО 7760–2000.

5.1.31 ГСО состава раствора ионов ванадия ГСО 7267–96.

5.1.32 ГСО состава раствора ионов железа ГСО 7766–2000.

5.1.33 ГСО состава водного раствора ионов кадмия ГСО 7773–2000.

5.1.34 ГСО состава раствора ионов кобальта ГСО 7268–96.

5.1.35 ГСО состава раствора ионов марганца (II) ГСО 7875–2000.

5.1.36 ГСО состава водного раствора ионов меди ГСО 7764–2000.

5.1.37 ГСО состава раствора ионов мышьяка (III) ГСО 7264–96.

5.1.38 ГСО состава водного раствора ионов никеля ГСО 7785–2000.

5.1.39 ГСО состава водного раствора ионов свинца ГСО 7778–2000.

5.1.40 ГСО состава водного раствора ионов хрома (VI) ГСО 7781–2000.

5.1.41 ГСО состава водного раствора ионов цинка ГСО 7770–2000.

5.1.42 ГСО состава почвы (ТЭП К-11) ГСО 9231–2008.

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательного оборудования и материалов с характеристиками, обеспечивающими погрешность измерения, указанную в разделе 4 и с квалификацией, не ниже указанной в 5.1.

5.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы.

5.2.1 Кислота азотная по ГОСТ 11125–84, ос. ч.

5.2.2 Кислота соляная по ГОСТ 14261–77, ос. ч.

5.2.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

5.2.4 Вода для лабораторного анализа 2-й степени чистоты по ГОСТ Р 52501–2005 (далее – вода для атомно-абсорбционного анализа);

5.2.5 Калий хлористый по ГОСТ 4234–77, х. ч.

5.2.6 Палладиевый матричный модификатор фирмы Merck (раствор нитрата палладия в 15 %-ной азотной кислоте с концентрацией палладия 10 г/см^3).

5.2.7 Сода кальцинированная техническая по ГОСТ 5100–85.

5.2.8 Кальций хлористый по ТУ 6–09–5077-87, ч.

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других реактивов, в том числе импортных с квалификацией не ниже указанной в 5.2.

6 Метод измерений

Метод измерений основан на измерении резонансного поглощения излучения свободными атомами определяемого элемента при прохождении света через атомный пар, образовавшийся в результате электротермической или пламенной атомизации раствора анализируемой пробы.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 При выполнении измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов в пробах соблюдают требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ Р 12.1.019.

7.2 Помещение, в котором проводят измерения, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией согласно ГОСТ 12.4.021, соответствовать требованиям пожарной безопасности согласно ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения согласно ГОСТ 12.4.009.

7.3 При работе с кислотами руки должны быть защищены перчатками, глаза – защитными очками.

7.4 Отработанные растворы кислот сливают в канализацию после нейтрализации содой. Для этого отработанные растворы кислот разбавляют в 2–3 раза водопроводной водой и добавляют небольшими порциями кальцинированную соду до нейтральной реакции среды по универсальной индикаторной бумаге.

8 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим или средним профессиональным образованием, прошедших соответствующую подготовку, имеющих навыки работы в химической лаборатории и освоивших методику.

9 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С……22 ± 10;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)…… от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более……80;
- напряжение в сети, В.....220 ± 10;
- частота переменного тока в сети питания, Гц……...50 ± 1.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Подготовка посуды

10.1.1 Для отбора и хранения проб, растворов и реактивов должна использоваться посуда из пластика или стекла.

10.1.2 Посуду для отбора и хранения проб, растворов и реактивов следует готовить следующим образом:

- тщательно вымыть водопроводной водой с моющими средствами;
- замочить не менее чем на 1 ч в горячей 2 моль/дм^3 соляной кислоте;
- промыть водопроводной водой;
- ополоснуть дистиллированной водой;
- промыть 5 М азотной кислотой;
- 3-4 раза ополоснуть дистиллированной водой;
- промыть водой для атомно-абсорбционного анализа.

10.2 Отбор и хранение проб

10.2.1 Отбор и хранение проб проводят в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01, ГОСТ 17.4.4.02, ГОСТ 17.1.5.01 и ГОСТ 12071. Пробы хранят в охлаждённом (от 0 до 4 °С) или замороженном (до минус 20 °С) состоянии.

10.2.2 Возможно хранение проб в воздушно-сухом состоянии. Для этого усреднённую пробу массой 100 г высушивают в химически чистом помещении при комнатной температуре, растирают в ступке и просеивают через сито с размером ячейки 1 мм. Пробы хранят в стеклянных или полиэтиленовых контейнерах в течение трёх лет.

10.3 Приготовление растворов и реактивов

10.3.1 Раствор соляной кислоты, 2 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 500 см^3 дистиллированной воды, цилиндром вместимостью 500 см^3 отмеряют 164 см^3 концентрированной соляной кислоты и осторожно добавляют в мерную колбу. Объём полученного раствора доводят до 1000 см^3. Раствор хранят в склянке с плотно закрывающейся пробкой до израсходования.

10.3.2 Раствор азотной кислоты, 5 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 500 см^3 воды для атомно-абсорбционного анализа, цилиндром вместимостью 500 см^3 отмеряют 310 см^3 концентрированной азотной кислоты и осторожно добавляют в мерную колбу. Объём полученного раствора доводят до 1000 см^3. Раствор хранят в склянке с плотно закрывающейся пробкой до израсходования.

10.3.3 Раствор азотной кислоты, 0,1 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 500 см^3 воды для атомно-абсорбционного анализа, пипеткой вместимостью 10 см^3 отмеряют 6,2 см^3 концентрированной азотной кислоты и добавляют в мерную колбу. Объём полученного раствора доводят до 1000 см^3. Раствор хранят в склянке с плотно закрывающейся пробкой до израсходования.

10.3.4 Раствор калия хлористого, 5 %-ный

Навеску калия хлористого массой 5,0 г количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в воде для атомно-абсорбционного анализа и доводят до метки.

10.3.5 Матричный модификатор с массовой концентрацией палладия 0,5 г/дм^3

В мерную пробирку вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 палладиевого матричного модификатора с массовой концентрацией палладия 10,0 г/дм^3 и доводят до 10 см^3 водой для атомно-абсорбционного анализа.

10.3.6 Основные градуировочные растворы

Массовые концентрации рабочих градуировочных растворов, используемых для установления градуировочной характеристики пламенного спектрометра и спектрофотометра с электротермической атомизацией, приведены в таблице 2.

Основные градуировочные растворы готовят из ГСО металлов с массовой концентрацией 1 мг/см^3 последовательным разбавлением исходных растворов, согласно таблице 3. Для приготовлении основных градуировочных растворов отбирают указанный объем исходного раствора (см. таблицу 3) в мерные колбы указанной вместимости, доводят до метки азотной кислотой с массовой концентрацией 0,1 моль/дм^3 и тщательно перемешивают.

Т а б л и ц а 2 − Массовые концентрации рабочих градуировочных растворов

Наименование металла	Массовая концентрация рабочих градуировочных растворов	
	Электротермическая атомизация, мкг/дм^3	Пламенная атомизация, мг/дм^3
Алюминий	−	5,0; 20,0; 50,0; 100,0
Барий	50,0; 100,0; 200,0	1,0; 5,0; 10,0; 25,0;
Ванадий	10,0; 100,0; 200,0	5,0; 25,0; 50,0; 100,0
Железо	−	0,2; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 25,0
Кадмий	0,4; 2,0; 4,0	0,1; 0,5; 1,0; 2,0
Кобальт	4,0; 10,0; 20,0	0,1; 1,0; 2,0; 4,0
Марганец	−	0,1; 0,5; 1,0; 2,0
Медь	4,0; 10,0; 20,0	0,1; 0,5; 1,0, 2,0
Мышьяк	10,0; 25,0; 50,0	−
Никель	4,0; 20,0; 50,0;	0,1; 0,5; 1,0; 2,0
Свинец	5,0; 20,0; 100,0	1,0; 5,0; 10,0; 20,0
Хром	4,0; 10,0; 20,0	0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0
Цинк	–	0,05; 0,2; 0,5; 1,0
П р и м е ч а н и е – Знак ″-″ означает, что измерение не проводится.		

Т а б л и ц а 3 – Приготовление основных градуировочных растворов

Массовая концентрация исходного раствора, мг/дм^3	Объём мерной колбы, см^3	Объём аликвоты исходного градуировочного раствора, см^3	Массовая концентрация основного градуировочного раствора, мг/дм^3
1000	50	5,0	100,0
1000	100	1,0	10,0
100	100	1,0	1,0
10	100	1,0	0,10

10.3.7 Рабочие градуировочные растворы для режима пламенной атомизации

Рабочие градуировочные растворы для режима пламенной атомизации готовят из основных градуировочных растворов последовательным разбавлением, согласно таблице 4.

Для приготовлении рабочих градуировочных растворов отбирают указанный объём основного градуировочного раствора в мерные колбы указанной вместимости, доводят до метки азотной кислотой с массовой концентрацией 0,1 моль/дм^3 и тщательно перемешивают.

Т а б л и ц а 4 – Приготовление рабочих градуировочных растворов для режима пламенной атомизации

Массовая концентрация основного градуировочного раствора, мг/дм^3	Объём мерной колбы, см^3	Объём аликвоты основного градуировочного раствора, см^3	Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора, мг/дм^3
1000	50	5,0	100
1000	100	5,0	50
1000	100	2,5	25
1000	100	2,0	20
1000	100	1,0	10
100	100	5,0	5,0
100	100	4,0	4,0
100	100	2,0	2,0
100	100	1,0	1,0
100	100	0,5	0,50
10	100	2,0	0,20
10	100	1,0	0,10
10	100	0,5	0,05

Рабочие градуировочные растворы хранят в полиэтиленовых флаконах в холодильнике при температуре от 2 до 10 °С. Срок хранения рабочих градуировочных растворов с массовой концентрацией от 100 до 10,0 мг/дм^3 – не более 3 мес; с массовой концентрацией от 10,0 до 1,0 мг/дм^3 – не более 1 мес.; с массовой концентрацией от 1,0 до 0,05 мг/дм^3 – не более 14 суток.

10.3.8 Рабочие градуировочные растворы для режима электротермической атомизации

Рабочие градуировочные растворы для режима электротермической атомизации готовят из основных градуировочных растворов последовательным разбавлением, согласно таблице 5. Для приготовления рабочих градуировочных растворов отбирают указанный объём основного градуировочного раствора в мерные колбы указанной вместимости, доводят до метки азотной кислотой с массовой концентрацией 0,1 моль/дм^3 и тщательно перемешивают.

Т а б л и ц а 5 – Приготовление рабочих градуировочных растворов для режима электротермической атомизации

Массовая концентрация основного градуировочного раствора, мкг/дм^3	Объём мерной колбы, см^3	Объём аликвоты основного градуировочного раствора, см^3	Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора, мкг/дм^3
1000	25	5,0	200
1000	50	5,0	100
1000	50	2,5	50
1000	100	2,5	25
1000	100	2,0	20
1000	100	1,0	10
1000	100	0,5	5,0
100	100	4,0	4,0
100	100	2,0	2,0
100	100	0,4	0,4

Рабочие градуировочные растворы для режима электротермической атомизации хранят в полиэтиленовых флаконах в холодильнике не более 7 сут. при температуре от 2 до 10 °С.

10.4 Кислотное разложение проб

10.4.1 Навеску воздушно-сухой пробы, подготовленной согласно 10.2.2 массой около 2,00 г, взвешенной с точностью до 0,01 г, переносят в коническую колбу вместимостью 50 $см^3$, приливают 10 $см^3$ 5 моль/$дм^3$ азотной кислоты, закрывают воронками и нагревают на кипящей водяной бане в течение трёх часов, охлаждают, фильтруют в мерные колбы объёмом 50 $см^3$. Колбы и осадки на фильтре два раза промывают водой для атомно-абсорбционного анализа и доводят раствор до метки. Подготовленный для анализа образец (далее – раствор пробы) переливают в полиэтиленовый флакон.

10.4.2 Одновременно с исследуемыми пробами проводят подготовку к анализу холостой пробы. Для этого в коническую колбу вместимостью 50 $см^3$ приливают 10 $см^3$ 5 моль/$дм^3$ азотной кислоты, закрывают воронками и нагревают на кипящей водяной бане в течение трёх часов, охлаждают, фильтруют в мерные колбы объёмом 50 $см^3$ и доводят до метки водой для атомно-абсорбционного анализа.

10.4.3 При определении массовой концентрации бария в режиме пламенной атомизации к аликвоте раствора пробы объёмом 10 $см^3$ добавляют 0,2 $см^3$ 5 %-го раствора калия хлористого. Холостая проба готовится аналогично.

10.5 Подготовка спектрометров к работе

Подготовка пламенного спектрометра и спектрометра с электротермической атомизацией к работе проводится в соответствии с руководством по эксплуатации. Условия измерений массовых концентраций металлов в режиме пламенной атомизации проб приведены в таблице 6. Условия измерений в режиме электротермической атомизации приведены в таблице 7.

Т а б л и ц а 6 – Условия измерений массовых концентраций металлов для режима пламенной атомизации проб

Наименование металла	Длина волны, нм	Газ пламени
Алюминий	309,3	$N_2O+C_2H_2$
Барий	553,6	$N_2O+C_2H_2$
Ванадий	318,4	$N_2O+C_2H_2$
Железо	248,3 372,0	Воздух+ C_2H_2
Кадмий	228,8	Воздух+ C_2H_2
Кобальт	240,7	Воздух+ C_2H_2
Марганец	279,5	Воздух+ C_2H_2
Медь	324,8	Воздух+ C_2H_2
Никель	232,0	Воздух+ C_2H_2
Свинец	217,0	Воздух+ C_2H_2
Хром	357,9	Воздух+ C_2H_2
Цинк	213,9	Воздух+ C_2H_2
П р и м е ч а н и е – При проведении измерений массовых концентраций бария в режиме пламенной атомизации используют буферный раствор (см. 10.4.3).		

Т а б л и ц а 7 – Условия измерений массовых концентраций металлов для режима электротермической атомизации проб

Наименование металла	Длина волны, нм	Тип кюветы	Объём дозирования модификатора, $см^3$	Объём дозирования раствора пробы, $см^3$	Температура озоления, °С	Температура атомизации, °С
Барий	553,6	С пиропокрытием	–	0,02	700	2 700
Ванадий	318,4	С пиропокрытием	–	0,04	900	2 600
Кадмий	228,8	С пиропокрытием и платформой	0,01	0,01	800	2 200
Кобальт	242,5	С пиропокрытием	–	0,01	700	2 400
Медь	324,8	С пиропокрытием	–	0,01	800	2 400
Мышьяк	193,7	С пиропокрытием и платформой	0,01	0,01	1100	2 700
Никель	232,0	С пиропокрытием	–	0,01	800	2 700
Свинец	283,3	С пиропокрытием и платформой	0,01	0,01	900	2 200
Хром	357,9	С пиропокрытием	–	10	800	2 600

10.6 Установление градуировочной характеристики

10.6.1 Для установления градуировочной характеристики используется не менее трёх градуировочных растворов. Градуировочную характеристику устанавливают автоматически в соответствии с программным обеспечением спектрометров перед каждой серией измерений. В качестве раствора с нулевой концентрацией при установлении градуировочной характеристики используют 0,1 моль/дм^3 раствор азотной кислоты.

При установлении градуировочной характеристики бария в режиме пламенной атомизации к 10 см^3 рабочих градуировочных растворов, приготовленных в соответствии с 10.3.6, добавляют 0,2 см^3 5 %-го раствора калия хлористого, приготовленного по 10.3.4.

10.6.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики выполняют через каждые 25–30 измерений по градуировочному раствору, в котором массовая концентрация металла находится в середине диапазона измерений. Градуировочную характеристику спектрометра считают стабильной, если выполняется условие

$$\frac{|C - C_{\text{ст}}|}{C_{ст}} \cdot 100 \leq K_{\text{гр}}\,, \qquad (1)$$

где C – результат контрольного измерения массовой концентрации металла в градуировочном растворе, мкг/дм^3;

$C_{\text{ст}}$ – приписанное значение массовой концентрации металла в градуировочном растворе, мкг/дм^3;

$K_{\text{гр}}$ – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, %, $K_{\text{гр}} = 10$ %.

В случае невыполнения условия (1) градуировочную характеристику устанавливают заново.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Измерения массовых концентраций кислоторастворимых форм металлов в растворе проб проводят в соответствии с руководством по эксплуатации спектрометра. В каждом случае проводят два последовательных измерения и автоматически рассчитывают среднее значение массовой концентрации металла в растворе пробы. Среднее арифметическое двух параллельных измерений признаются приемлемыми, если выполняется условие

$$\frac{2|C_1 - C_2| \cdot 100}{C_1 + C_2} \leq \text{К}_c\,, \qquad (2)$$

где C_1, C_2 – результаты параллельных измерений массовой концентрации металлов в растворе пробы, мкг/дм^3;

К_c – норматив контроля выходных сигналов, %. $\text{К}_\text{с} = 5\ \%$ для режима пламенной атомизации и 7 % для режима электротермической атомизации.

11.2 Если условие (2) не выполняется, то выясняют причины, устраняют их и повторяют измерения в соответствии с требованиями настоящей МВИ.

11.3 Если измеренная массовая концентрация металла превышает максимальную массовую концентрацию на установленной градуировочной зависимости, то раствор пробы, полученный после кислотного разложения, разбавляют.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Массовую долю кислоторастворимых форм металлов в пробах X, мг/кг, рассчитывают на сухой вес (вес пробы, высушенной при 105 °С) по формуле

$$X = \frac{\left(C_{\text{пр}} - C_{\text{хол}}\right) \cdot V \cdot P}{m}\,, \qquad (3)$$

где $C_{\text{пр}}$ – средняя массовая концентрация металла в растворе пробы, мкг/дм^3;

$C_{\text{хол}}$ – средняя массовая концентрация металла в холостой пробе, мкг/дм^3;

V – объём раствора пробы, дм^3;

P – коэффициент пересчёта на сухой вес;

m – масса пробы, взятая на анализ, г.

В случае разбавления раствора пробы средняя массовая концентрация металла в растворе пробы рассчитывают по формуле

$$C_{\text{пр}} = C_{\text{р}} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_1}, \quad (4)$$

где $C_{\text{р}}$ – массовая концентрация металла в растворе разбавленной пробы, мкг/дм^3;

$V_{\text{к}}$ – объём колбы, в которой проводили разбавление, см^3;

V_1 – объём раствора пробы, взятой для разбавления, см^3.

12.2 Для определения коэффициента пересчёта результатов измерений на сухой вес пробы массой от 5,00 до 10,00 г переносят в пронумерованные, высушенные и взвешенные весовые стаканчики, закрывают крышками и взвешивают с точностью до 0,01 г. Стаканчики открывают и вместе с крышками помещают в нагретый сушильный шкаф и высушивают до постоянной массы при температуре (105±2) °С в течение 5 ч. После высушивания весовые стаканчики закрывают крышками, охлаждают в эксикаторе с хлористым кальцием и взвешивают с точностью до 0,01 г. После взвешивания пробы повторно высушивают в течение 2 ч, охлаждают и взвешивают. Высушивание проводят до получения разности масс пробы при двух последующих взвешиваниях не более 0,02 г.

Коэффициент пересчета на сухой вес P определяют по формуле

$$P = \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0}, \quad (5)$$

где m_1 – масса воздушно-сухой пробы с весовым стаканчиком и крышкой, г;

m_0 – масса пустого весового стаканчика с крышкой, г;

m_2 – масса сухой пробы с весовым стаканчиком и крышкой, г.

13 Оформление результатов измерений

13.1 За результат измерений принимают результат единичного определения. Массовую долю металлов в пробах X мг/кг представляют в виде

$$X \pm \Delta\,, \qquad (6)$$

где $\pm\Delta -$ абсолютное значение показателя точности методики, мг/кг, рассчитанное по формуле

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}\,, \qquad (7)$$

где δ – показатель точности, %.

Если массовая доля металла в пробе ниже нижней границы диапазона измерений, производят следующую запись: «Массовая доля металла менее нижней границы диапазона измерений, мг/кг».

13.2 Допустимо представлять результат в виде

$$X \pm \Delta_л \quad (P = 0{,}95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (8)$$

где $\Delta_л$ – границы погрешности результатов анализа, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/кг.

13.3 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

14 Внутренний контроль качества результатов измерений

14.1 Общие положения

Внутренний контроль качества результатов измерений в лаборатории выполняется в соответствии с РМГ 76 и предусматривает:

- оперативный контроль погрешности с использованием образцов для контроля (ОК) и методом варьирования навесок;

- оперативный контроль повторяемости результатов измерений.

14.2 Оперативный контроль погрешности с использованием ОК

14.2.1 Образцами для контроля служат стандартные образцы состава почвы, грунта или донных отложений. Для контроля погрешности проводят контрольное измерение ОК в соответствии с разделами 10 и 11.

14.2.2 Результат контрольного измерения ОК сравнивают с его аттестованным значением.

Результат контрольной процедуры K_k, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$K_k = X_{\text{ок}} - \text{В}\,, \tag{9}$$

где $X_{\text{ок}} -$ измеренное значение массовой доли металла в ОК, мг/кг;

$\text{В} -$ аттестованное значение массовой доли металла в ОК, мг/кг.

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

$$K = \Delta_{\text{л}}\,, \tag{10}$$

где $\Delta_{\text{л}}$ − характеристика погрешности результатов измерений, $\Delta_{\text{л}} = 0{,}84 \cdot \Delta$.

14.2.4 Проводят сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля. Процедуру измерений признают удовлетворительной, если результаты контрольной процедуры удовлетворяют условию

$$|K_k| \le K. \tag{11}$$

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14.3 Оперативный контроль погрешности с использованием метода варьирования навески

14.3.1 Оперативный контроль процедуры измерений проводят путём сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K.

14.3.2 Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = |X - X'|, \quad (12)$$

где $X -$ результат измерения массовой доли металла в пробе исходной массы, мг/кг;

$X' -$ результат измерения массовой доли металла в пробе половинной массы, мг/кг.

14.3.3 Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{лX}^2 + \Delta_{лX'}^2}, \quad (13)$$

где $\Delta_{лX}$ и $\Delta_{лX'}$ – значения погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой доле металла в пробе исходной массы и в пробе половинной массы, соответственно, мг/кг.

14.3.4 Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия

$$K_k \leq K. \quad (14)$$

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14.3.5 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

14.4 Оперативный контроль повторяемости результатов измерений

14.4.1 Для контроля повторяемости проводят два контрольных определения массовой доли металлов в одной из проб в полном соответствии с разделами 10 и 11.

14.4.2 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, проводят методом сравнения результатов двух параллельных определений. Расхождение между результатами определений не должно превышать предела повторяемости согласно условию

$$\frac{2|X_1 - X_2| \cdot 100}{X_1 + X_2} \leq r\,, \qquad (15)$$

где r – предел повторяемости, %.

Пределы повторяемости r, %, рассчитывают по формуле

$$r = 2{,}77 \cdot \sigma_r\,, \qquad (16)$$

где σ_r – показатель повторяемости, %.

Значения пределов повторяемости приведены в таблице 8.

14.4.3 Если условие (15) не выполняется, то выясняют причины, устраняют их и повторяют измерения в соответствии с разделами 10 и 11.

Таблица 8 – Значения пределов повторяемости методики с принятой вероятностью 0,95

Наименование металла	Режим атомизации	Диапазон измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов, мг/кг	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, %
Алюминий	ПА	От 125 до 250000 включ.	28
Барий	ЭТА ПА	От 1,5 до 500,0 включ. От 25 до 50000 включ.	19 19
Ванадий	ЭТА ПА	От 0,2 до 500,0 включ. От 25 до 150000 включ.	36 19
Железо	ПА	От 5 до 250000 включ.	19
Кадмий	ЭТА ПА	От 0,01 до 0,33 включ. Св. 0,33 до 10,0 включ. От 2,5 до 2500,0 включ.	33 42 11
Кобальт	ЭТА ПА	От 0,1 до 250,0 включ. От 2,5 до 5000,0 включ.	25 19
Марганец	ПА	От 2,5 до 5000,0 включ.	28
Медь	ЭТА ПА	От 0,1 до 25,0 включ. От 2,5 до 5000,0 включ.	25 25
Мышьяк	ЭТА	От 0,25 до 125,0 включ.	22
Никель	ЭТА ПА	От 0,1 до 50,0 включ. От 2,5 до 5000,0 включ.	22 11
Свинец	ЭТА ПА	От 0,2 до 250,0 включ. От 25 до 50000 включ.	14 19
Хром	ЭТА ПА	От 0,1 до 25,0 включ. От 10 до 10000 включ.	15 25
Цинк	ПА	От 1,5 до 2500,0 включ.	25

Ключевые слова: металл, проба, почва, грунт, донные отложения, метод атомно-абсорбционной спектрометрии

Лист регистрации изменений

Номер изме-нения	Номер страницы				Номер докумен-та (ОРН)	Под-пись	Дата	
	изме-нённой	заме-нённой	новой	аннули-рованной			вне-сения изме-нения	вве-дения изме-нения

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

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

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63
E-mail: Info@gidrohim.com

СВИДЕТЕЛЬСТВО
об аттестации методики измерений
№ С36.191.RA.RU.311345–2017

Методика измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов в пробах почв, грунтов и донных отложений методом атомно-абсорбционной спектрометрии,

разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун», 249038, Калужская область, г. Обнинск, ул. Победы, д. 4,

и регламентированная РД 52.18.191-_____ «Массовая доля кислоторастворимых форм металлов в пробах почв, грунтов и донных отложений. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии» на 30 с.,

аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга от 15.12.2015 № 4091.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики с принятой вероятностью 0,95

Наименование металла	Режим атомизации	Диапазон измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности) ±δ, %
Алюминий	ПА	От 125 до 250000 включ.	10	14	28
Барий	ЭТА	От 1,5 до 500,0 включ.	7	12,5	25
	ПА	От 25 до 50000 включ.	7	11	22
Ванадий	ЭТА	От 0,2 до 500,0 включ.	13	15	30
	ПА	От 25 до 150000 включ.	7	12	24
Железо	ПА	От 5 до 250000 включ.	7	10	20
Кадмий	ЭТА	От 0,01 до 0,33 включ.	12	20	40
		Св. 0,33 до 10,0 включ.	15	17	35
	ПА	От 2,5 до 2500,0 включ.	4	6	12
Кобальт	ЭТА	От 0,1 до 250,0 включ.	9	13,5	27
	ПА	От 2,5 до 5000,0 включ.	7	13	26
Марганец	ПА	От 2,5 до 5000,0 включ.	10	12	24
Медь	ЭТА	От 0,1 до 25,0 включ.	9	13	26
	ПА	От 2,5 до 5000,0 включ.	9	12	24
Мышьяк	ЭТА	От 0,25 до 125,0 включ.	8	10	20
Никель	ЭТА	От 0,1 до 50,0 включ.	8	13	27
	ПА	От 2,5 до 5000,0 включ.	4	11,5	23
Свинец	ЭТА	От 0,2 до 250,0 включ.	5	11	22
	ПА	От 25 до 50000 включ.	7	11	22
Хром	ЭТА	От 0,1 до 25,0 включ.	15	19	38
	ПА	От 10 до 10000 включ.	9	13,5	27
Цинк	ПА	От 1,5 до 2500,0 включ.	9	12	25

Примечания
ПА – Пламенная атомизация.
ЭТА – Электротермическая атомизация.

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем погрешности, повторяемости измерений;
- контроль стабильности результатов измерений на основе оперативного контроля повторяемости и погрешности.

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры измерений приведен в РД 52.18.191–_____.

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

Дата выдачи свидетельства 08.12.2017.

Директор М.М. Трофимчук

Главный метролог А.А. Назарова

Подписано к печати 24.06.2019. Формат 60×84/16.
Печать офсетная. Печ. л. 2,09. Тираж 80 экз. Заказ № 10.

Отпечатано в ФГБУ «ВНИИГМИ-МЦД», г. Обнинск, ул. Королёва, 6.