
**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД

52.44.592–

2019

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РТУТИ
В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ
Методика измерений методом атомно-абсорбционной
спектрометрии «холодного пара»**

Москва

2019

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Институт глобального климата и экологии имени академика Ю.А.Израэля» (ФГБУ «ИГКЭ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В.Бурцева, канд.физ.-мат.наук (руководитель разработки), Е.С.Конькова, науч.сотр.

3 СОГЛАСОВАН:

с Управлением мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды (УМСЗ) Росгидромета 23.10.2019 г.;

с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 04.07.2018 г. № 01-46/1602

4 УТВЕРЖДЕН Руководителем Росгидромета 23.10.2019 г.

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 16.12.2019 г. № 685

5 МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ»

Свидетельство об аттестации методики измерений № С45.592.RA.RU.311345-2019 от 24.06.2019 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.44.592–2019 от 20.11.2019 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.44.592-97 «Методические указания. Определение массовой концентрации ртути в атмосферных осадках и поверхностных водах. Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии «холодного пара»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2029 год.

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет.

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Требования к показателям точности измерений	3
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам	4
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства	4
4.2 Реактивы и материалы.....	6
5 Метод измерений	7
6 Требования безопасности и охраны окружающей среды	8
7 Требования к квалификации операторов	8
8 Требования к условиям выполнения измерений	9
9 Требования к отбору и хранению проб	9
9.1 Отбор проб атмосферных осадков	9
9.2 Отбор проб поверхностных вод	12
9.3 Хранение проб атмосферных осадков и поверхностных вод....	12
10 Подготовка к выполнению измерений.....	13
11 Порядок выполнения измерений	15
12 Оформление результатов измерений	16
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	17
13.1 Общие положения.....	17
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости	17
13.3 Алгоритм контроля внутрилабораторной прецизионности	18
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления вспомогательных и аттестованных растворов ртути для установления градуировочных характеристик и контроля точности результатов измерений	20
Приложение Б (обязательное) Форма представления результатов измерений массовой концентрации ртути в атмосферных осадках.....	26
Приложение В (обязательное) Форма представления результатов измерений массовой концентрации ртути в поверхностных водах.....	27
Библиография.....	28

Введение

Ртуть является одним из наиболее токсичных металлов (1-й класс опасности), поступающих в атмосферу от природных и антропогенных источников, и входит в перечень приоритетных загрязняющих веществ, подлежащих мониторингу в атмосферных осадках и поверхностных водах на региональном и фоновом уровне.

Достоверные данные об уровне и динамике фонового загрязнения атмосферных осадков и поверхностных вод ртутью необходимы для оценки настоящего и прогноза будущего состояния загрязнения ртутью окружающей среды, а также разработки природоохранной стратегии на национальном или международном уровне.

Фоновыми считаются концентрации ртути в природных объектах, определяемые на территориях, которые не подвергаются непосредственному воздействию антропогенных выбросов загрязняющих веществ. К ним относятся особо охраняемые природные территории, где располагаются национальные парки и биосферные заповедники. На такие территории загрязняющие вещества антропогенного происхождения, в том числе и ртуть, поступают за счет дальнего внутриконтинентального и межконтинентального переноса воздушными массами, а уровни концентраций чрезвычайно малы.

Методика измерений соответствует современному аналитическому уровню химии атмосферных осадков и поверхностных вод. Предполагает применение доступного оборудования и реактивов.

Получение достоверных результатов по данной методике обеспечивается точным соблюдением настоящих прописей, а также выполнением требований методических рекомендаций, регламентирующих отбор проб атмосферных осадков и поверхностных вод и приведенных в настоящем руководящем документе.

Норма погрешности измерений ртути, согласно ГОСТ 27384–2002 на уровне ПДК (0,0005 мг/дм³) составляет 50 %.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РТУТИ В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии «холодного пара»

Дата введения – 2020–07–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации растворенных форм ртути в пробах атмосферных осадков и поверхностных вод методом атомно-абсорбционной спектрометрии «холодного пара» в диапазоне от $0,01 \cdot 10^{-3}$ до $0,8 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для применения на государственной наблюдательной сети станций комплексного фонового мониторинга [1], и в лабораториях, выполняющих измерения в области мониторинга загрязнения ртутью 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 (с Изменением № 1)

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением № 1)

РД 52.44.592–2019

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями № 1, 2)

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

ГОСТ 27384–2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств

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

ПМГ 96–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления

Р 52.24.353–2012 Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод

РД 52.04.186–89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы

РД 52.18.5–Перечень нормативных документов

РД 52.24.509–2015 Внутренний контроль качества гидрохимической информации

РМГ 60–2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

РМГ 61–2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

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

ГН 2.1.6.3492–17 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в воздухе городских и сельских поселений.

Примечания

1 Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4 и А.3 (Приложение А).

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;

- нормативных документов Росгидромета – по РД 52.18.5 и дополнениям к нему – ежегодно издаваемым информационным указателям нормативных документов (ИУНД).

3 Если ссылочный нормативный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться заменённым (изменённым) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 Показатели точности и её составляющие установлены в соответствии с РМГ 61.

3.2 Показатели точности результатов измерений массовой концентрации ртути в диапазоне определяемых значений соответствуют требованиям ГОСТ 27384 и приведены в таблице 1.

3.2.1 Нижний предел диапазона измерений достигается накоплением ртути в графитовой кювете ААС.

3.2.2 При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией ртути свыше $0,8 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения массовой концентрации ртути в исходной пробе находят по соотношению

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

где $\pm \Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации ртути в разбавленной пробе, приведенный в таблице 1;

η – кратность разбавления.

Предел обнаружения ртути на ААС «КВАНТ-Z.ЭТА 1» при прямом измерении составляет $0,03 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³.

3.3 Значения показателя точности методики измерений используют при:

- оформлению результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лаборатории на качество измерений.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости, точности при принятой вероятности 0,95

Диапазон измерений массовой концентрации ртути, X , мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r , %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R , %	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности методики) $\pm \delta$, %
От $0,01 \cdot 10^{-3}$ до $0,08 \cdot 10^{-3}$ включ.	С накоплением в графитовой кювете			
	6	7	7	16
Св. $0,08 \cdot 10^{-3}$ до $0,8 \cdot 10^{-3}$ включ.	Прямое измерение			
	8	13	12	29

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

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Атомно-абсорбционный спектрометр (ААС) типа «КВАНТ-Z.ЭТА 1» с генератором ртутным типа «ГРГ–112» (ртутно-гидридная приставка).

4.1.2 Анализатор газо-ртутный экологический типа ЭГРА-01 (на основе атомно-абсорбционной спектрометрии) по ТУ4215-001- 014229947–97.

4.1.3 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 или ГОСТ OIML R 76-1-2011, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава раствора ионов ртути ГСО 7879-2000 ($1 \pm 0,01$) мг/см³.

4.1.5 Барометр-анероид типа М-67 по ТУ 2504-1797–75.

4.1.6 Гигрометр психрометрический типа ВИТ-2 по ТУ 25-11.1645–84 (российский сертификат Государственного реестра средств измерений под № 9364-08 с пределами погрешности измерения относительной влажности воздуха в помещении $\pm(5-7)$ %).

4.1.7 Дозаторы пипеточные со сменными наконечниками (Ленпипет) 2-го класса точности типа ДПВ с объёмом дозирования в диапазоне от 0,5 до 10 мкл с погрешностью $\pm(10,0...2,5)$ % -1 шт., от 5,0 до 50 мкл с погрешностью $\pm(5,0...2,0)$ % - 1шт., от 40 до 200 мкл с погрешностью $\pm(2,0...1,5)$ % -1 шт., от 200 до 1000 мкл с погрешностью $\pm(1,5...1,0)$ % - 1 шт. и от 1,0 см³ до 10 см³ с погрешностью $\pm(1,5...1,0)$ % - 1шт. по ТУ 9452–001–33189998–2007.

4.1.8 Колбы мерные 1-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 1770–74, вместимостью 100 см³ – 5 шт., 500 см³ – 5 шт.

4.1.9 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 1000 см³ – 3 шт.

4.1.10 Стаканы типа В, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 см³ – 5 шт.

4.1.11 Баллон с аргоном по ГОСТ 10157–2016.

4.1.12 Редуктор кислородный БКО-50-4 по ТУ 3645-012-52205332–2012.

4.1.13 Прибор для получения особо чистой воды типа «Водолей» по ТУ 2.115.000.000, сертификат № 020010166 Государственного реестра средств измерений.

4.1.14 Шкаф сушильный лабораторный типа CNOL по ТУ 3443.001-9292216–2014.

4.1.15 Аквадистиллятор АДЭ–4 СЗМО по ТУ 9452-030-07514018 –2004.

4.1.16 Электроплитка с закрытой спиралью типа ЭПШ 1-0,8/220.

4.1.14 Эппендорфы фирмы Costar (Германия) на 2 мл каталожный № 9589.

4.1.15 Воронки лабораторные, тип В по ГОСТ 25336–82 диаметром 36-80 мм –10 шт.

4.1.16 Воронка LLG, боросиликатное стекло, диаметром 150 мм – 2 шт. каталожный № 9251205

4.1.17 Бутылки полиэтиленовые HDPE (высокой плотности), вместимостью 500 см³ – 10 шт.

4.1.18 Сосуды из фторопласта по ТУ 95-364–82 вместимостью 100 см³ – 50 шт.

4.1.19 Колбы конические из фторопласта по ТУ 2291-009-1363708–2004 вместимостью 100 см³ – 20 шт.

4.1.20 Стаканы с крышкой из фторопласта с диаметром 119 мм, высотой 152 мм по ТУ 2291-009-1363708–2004 – 20 шт.

4.1.21 Двойной пластиковый мешок белый, 18x23 50 pcs, Double, USD 0,32-4.03 – две упаковки.

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

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Кислота азотная по ГОСТ 11125–84, осч.

4.2.2 Кислота соляная по ГОСТ 3118–77, осч.

4.2.3 Кислота серная по ГОСТ 14262 –78, осч.

4.2.4 Олово (II) хлорид 2-водное по ТУ 2623-032-00205067–2003, ч.д.а.

4.2.5 Калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220–75, хч.

4.2.6 Нитрат палладия, сертификат: 1.07289.0050 Palladium modifier for

graphite furnace AAS $c(\text{Pd})=10,0\pm 0,2 \text{ g/l}$ ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{HNO}_3$ ca. 15%) – 50 cm^3 .

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

5 Метод измерения

5.1 Определение массовой концентрации ртути основано на восстановлении до элементарного состояния двуххлористым оловом ионов ртути в минерализованной азотной кислотой анализируемой пробе атмосферных осадков или поверхностных вод в реакционной ячейке ртутно-гидридной приставки. Элементарная ртуть током аргона переносится в кювету ААС, ртуть осаждается на внутренней поверхности кюветы, покрытой золотом или палладием. Масса ртути измеряется ААС при стадии «атомизация» программы нагрева кюветы.

5.2 При массовой концентрации ртути в пробе выше $0,08 \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$ проводится прямое измерение концентрации. Цикл «измерение» включает выделение элементарной ртути, осаждение в кювете ААС и «атомизацию» и выполняется в непрерывном автоматическом режиме. Объем пробы в ячейке ртутно-гидридной приставки в этом случае составляет 10 cm^3 .

5.3 При массовой концентрации ртути в пробе ниже $0,08 \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$ применяется метод накопления ртути в кювете ААС из трех аликвот объемом 20 cm^3 анализируемой пробы.

5.4 Масса ртути определяется по поглощению резонансной линии ртути $253,7 \text{ нм}$. Вычисление массовой концентрации ртути в анализируемой пробе производится автоматически и отображается на дисплее управляющего компьютера.

5.5 Мешающее влияние паров воды устраняется в процессе переноса ртути из раствора в кювету ААС потоком аргона, проходящим через ловушку с серной кислотой, стоящей перед кюветой. Влияние ртутьорганиче-

ских производных устраняется их разрушением консервантами (концентрированной азотной кислотой и калием двуххромовокислым).

6 Требования безопасности и охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации ртути в пробах атмосферных осадков и поверхностных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах, а также в специальной литературе [3, 4], при эксплуатации электроустановок [5].

6.2 Помещение, в котором проводят измерения, должно удовлетворять требованиям пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004.

6.3 Оператор должен пройти инструктаж по технике безопасности при работе в химической лаборатории в соответствии с ГОСТ 12.1.007, соблюдать правила, указанные в инструкции по эксплуатации ААС.

6.4 Отходами технологии при работе по данной методике являются пары ртути и водный образец, содержащий 5 % азотной кислоты и 6,2 мг олова:

- после атомизации пары ртути через вытяжную систему поступают в атмосферу. Максимальные разовые концентрации ртути в выбросе много ниже ПДК и не представляют опасности для окружающей природной среды;

- в водном образце концентрация олова превышает ПДК ($2,0 \text{ мг/дм}^3$), поэтому пробу разбавляют до концентрации ниже уровня ПДК водопроводной водой (до $0,01 \text{ мг/дм}^3$) и сливают в канализацию.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке результатов допускают инженеров или техников, имеющих образование химика – аналитика, навыки работы в лаборатории количественного химического анализа и работы на ААС, владеющих компьютерной техникой, ознакомленных с техникой без-

опасности при работе в химической лаборатории, оснащенной ААС.

К практической работе допускают оператора, прошедшего обучение работы на ААС и уложившегося в процессе обучения в нормативы оперативного контроля погрешности.

8 Требования к условиям выполнения измерений

8.1 При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С 22 ± 5 ;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)..... от 84,0 до 106,7
(от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более 80;
- напряжение в сети, В 220 ± 22 ;
- частота переменного тока в сети питания, Гц 50 ± 1 ;
- концентрация ртути в воздухе, нг/м³ 15 ± 5 .

Концентрации загрязняющих примесей должны находиться в пределах санитарных норм, регламентированных ГОСТ 12.1.005.

8.2 Условия проведения измерений и их соответствие требованиям перед проведением измерений оценивают термометром, барометром-анероидом типа М-67, гигрометром психрометрическим типа ВИТ-2 и анализатором газо-ртутным экологическим типа ЭГРА-01.

9 Требования к отбору и хранению проб

9.1 Отбор проб атмосферных осадков

9.1.1 Отбор проб атмосферных осадков для определения массовой концентрации ртути производят осадкосборным устройством.

9.1.2 Осадкосборное устройство в теплый период года, представляет

собой бутылку полиэтиленовую HDPE (высокой плотности) объёмом 500 см³ с крышкой, через отверстия в которой входят горловина воронки LLG и капилляр. Соединения должны быть герметичными. Схема осадко-сборного устройства представлена в РД 52.04.186 (часть II, раздел 2, подраздел 2.2).

9.1.3 В холодный период года осадки в виде снега отбирают в очищенные по 9.1.5.1 стаканы с крышкой из фторопласта диаметром 119 мм, высотой 152 мм. Число стаканов зависит от интенсивности осадков. При заполненных экспонированных стаканах и продолжающихся осадках стаканы меняются на новые.

9.1.4 Осадко-сборное устройство помещают на открытой местности, на высоте 1,5 м от подстилающей поверхности, снабжают пластиковой защитой от света.

9.1.5 Подготовка осадко-сборного устройства к работе состоит в очистке приёмной поверхности (воронка) и сменных ёмкостей от загрязнения ртутью.

9.1.5.1 Очистку воронки в тёплый период года проводят на пробоотборной площадке ежедневно. На пластиковой подстилке в пластиковых перчатках воронку и капилляр отсоединяют от ёмкости, ополаскивают особо чистой водой, воронку вновь соединяют с ёмкостью. В случае выпадения осадков в предшествующие сутки используют новую чистую ёмкость, в период без осадков – ёмкость не меняют.

9.1.5.2 В зимний период очистку использованных пробоотборных стаканов и ёмкостей для транспортировки проб в аналитическую лабораторию выполняют в лабораторных условиях. Стаканы ополаскивают особо чистой водой. Ёмкости промывают водопроводной водой, заполняют раствором азотной кислоты в особо чистой воде (1 моль/дм³), приготовленной по А.4.2.2 (Приложение А), закрывают пробкой, выдерживают в течение 7 суток, промывают большим количеством особо чистой воды, высушивают в помещении, при концентрации ртути в воздухе ниже 15 нг/м³, закрывают

пробкой и помещают в двойной пластиковый мешок до следующего использования.

9.1.6 Отбор пробы осадков (при их непрерывном выпадении в течение нескольких суток) продолжается до их полного прекращения. После окончания выпадения осадков воронку ополаскивают особо чистой водой и ставят очищенную по 9.1.5.1 сменную ёмкость.

9.1.7 Отобранную пробу жидких осадков вносят в лабораторное помещение, консервируют проверенным на чистоту раствором для консервации, приготовленным по А.4.4.3 (Приложения А). Объём консерванта должен быть достаточным для окрашивания пробы в жёлтый цвет. Ёмкость закрывают, помещают в двойной пластиковый пакет.

Пробу осадков в виде снега растапливают в пробоотборном стакане в лабораторном помещении при комнатной температуре, консервируют так же, как жидкие осадки и переливают в ёмкость для хранения и транспортировки.

9.1.8 Качество отбора проб атмосферных осадков оценивают по результатам анализа холостых проб.

9.1.8.1 Холостую пробу готовят после отбора очередной пробы осадков путём ополаскивания внутренней поверхности воронки особо чистой водой.

9.1.8.2 На место предыдущей ёмкости с рабочей пробой устанавливают чистую пустую ёмкость, омывают воронку раствором азотной кислоты в особо чистой воде 1 моль/дм^3 , собирают стекающий раствор в приемную ёмкость, консервируют по 9.1.7, закупоривают её, маркируют, помещают в двойной пластиковый пакет и отправляют в лабораторию для анализа.

9.1.8.3 Холостую пробу готовят один раз в месяц. Массовая концентрация ртути в холостой пробе не должна превышать 20 % от обычно измеряемых концентраций.

9.2 Отбор проб поверхностных вод

9.2.1 Для измерения массовой концентрации растворенной ртути в поверхностных водах отбор проб выполняют по рекомендациям, описанным в руководстве [2] (глава I, подраздел 1.3), и Р 52.24.353 в отсутствии стадии фильтрования.

9.2.2 Пробы поверхностных вод отбирают из поверхностного слоя водного объекта в основные гидрологические фазы.

9.2.3 Отобранную пробу поверхностных вод помещают во фторопластовую ёмкость, очищенную по 9.1.5.2, консервируют непосредственно после отбора по 9.1.7.

9.2.4 Качество пробоотбора оценивают по результатам анализа холостых проб, подготовленных в соответствии с рекомендациями, изложенными в РД 52.24.509.

9.3 Хранение проб атмосферных осадков и поверхностных вод

9.3.1 При использовании ААС типа «КВАНТ-Z.ЭТА 1» достаточный объём пробы осадков или поверхностных вод составляет 100 см³.

9.3.2 Ёмкости с отобранными пробами атмосферных осадков и поверхностных вод снабжают этикетками. На этикетке указывают: место отбора (название станции наблюдения и водного объекта), вид пробы, дату отбора, гидрологическую фазу (для поверхностных вод).

9.3.3 Ёмкость помещают в двойной пластиковый пакет и хранят в тёмном прохладном месте до транспортировки в лабораторию для анализа. Срок хранения не более 6 мес.

9.3.4 Интервал времени от поступления пробы в аналитическую лабораторию до её анализа, при хранении по 9.3.3, не должен превышать 2 мес.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Подготовка к выполнению измерений массовой концентрации ртути в пробах атмосферных осадков и поверхностных вод суши включает:

- проверку соответствия условий выполнения измерений установленным требованиям;
- приготовление растворов, регламентированных настоящим РД, их очищение от ртути и проверку на её отсутствие в них (исключая аттестованные растворы);
- подготовку ААС и ртутно-гидридной приставки к выполнению измерений;
- подготовку графитовой кюветы к измерению ртути.

10.2 Приготовление растворов и их очищение выполняют в соответствии с Приложением А. Аттестованные растворы (далее – АР) готовят из ГСО ртути в диапазоне концентраций от $0,01 \cdot 10^{-3}$ до $0,75 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³, что соответствует значениям от 0,01 до 0,75 мкг/дм³ (единицы концентрации расчетной программы «КВАНТ-Z.ЭТА 1»).

АР выполняют роль градуировочных растворов (далее – ГР), при создании новой калибровки или уточнении уже существующей в памяти компьютера, и образцов контроля (ОК) при проведении контроля качества измерений.

10.3 Подготовка ААС «КВАНТ-Z.ЭТА 1» и ртутно-гидридной приставки к выполнению измерений включает настройку приборов и проверку на чистоту от загрязнения ртутью всех блоков, обеспечивающих измерение.

10.3.1 Настройку ААС выполняют согласно [6], ртутно-гидридной приставки [7].

10.3.2 Проверку на чистоту ртутно-гидридной приставки проводят путем проведения измерения ртути при незаполненной реакционной ячейке.

10.3.3 В случае обнаружения загрязнения ртутно-гидридной приставки реакционная ячейка, ячейка для раствора двухлористого олова и соедине-

тельные шланги ртутно-гидридной приставки очищают по 9.1.5.2.

10.4 Подготовку кюветы к измерению проводят в следующем порядке:

- в эппендорфе готовят 0,2 %-ый раствор нитрата палладия в соответствии с А.4.3 (Приложение А);

- кювету устанавливают в ААС и обжигают два раза по программе нагрева, представленной в таблице 3;

- извлекают кювету из ААС, вводят в неё 40 мкл 0,2 %-го раствора нитрата палладия, смачивая всю внутреннюю поверхность, и выдерживают при комнатной температуре до полного её высыхания;

- устанавливают кювету в настроенный на измерение ртути ААС и восстанавливают нанесённый на стенки кюветы нитрат палладия, нагревая кювету по программе, представленной в таблице 4;

- переходят на рабочую программу нагрева кюветы в соответствии с [6];

- несколько раз проводят цикл измерения пустой кюветы до получения сигнала, не превышающего 0,0010 Б.

Таблица 3 – Программа нагрева кюветы при отжиге (подача газа включена)

Температура, °С	Время	
	нарастания температуры, с	выдержки температуры, с
40	1	5
40	5	5
1000	9	9
1000	0	1
2000	0	1
2500	0	3

Таблица 4 – Программа нагрева кюветы при восстановлении (подача газа включена)

Температура, °С	Время	
	нарастания температуры, с	выдержки температуры, с
60	9	9
120	9	9
1000	9	9
1000	0	1
1100	0	2
1100	0	2

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Порядок выполнения измерения определяют для диапазона массовой концентрации ртути в пробах атмосферных осадков и поверхностных вод.

11.2 В диапазоне массовых концентраций ртути свыше $0,08 \cdot 10^{-3}$ до $0,8 \cdot 10^{-3}$ включ. мг/дм³ выполняют прямое измерение при объеме анализируемой аликвоты пробы от 10 до 30 см³ (1-й вариант).

11.3 В диапазоне массовых концентраций от $0,01 \cdot 10^{-3}$ до $0,08 \cdot 10^{-3}$ включ. мг/дм³ измерение выполняют с накоплением восстановленной до элементарного состояния ртути в кювете ААС (2-й вариант).

Накопление ртути в кювете проводят по следующей схеме: заполняют реакционную ячейку ртутно-гидридной приставки аликвотой анализируемого образца, вторую ячейку – раствором олова двухлористого, приготовленным по А.4.7, в ручном режиме нажатием кнопки «ДОЗИРОВКА» на ртутно-гидридной приставке проводят реакцию восстановления ртути и перенос её током аргона в кювету. Операция повторяется дважды без включения атомизации. Объем одной аликвоты анализируемого образца составляет 20 см³. Третья стадия накопления ртути в кювете проводится в автоматическом режиме «ИЗМЕРЕНИЕ» с атомизацией, то есть происходит накопление ртути в кювете, выделившейся из 60 см³ анализируемого образца.

11.4 Построение калибровок выполняют соответственно варианту порядка измерений – прямое измерение или с накоплением.

11.5 Измерение массовой концентрации ртути в пробах или в градуировочных растворах выполняют в следующем порядке:

- устанавливают в атомизатор подготовленного к работе ААС готовую к измерению графитовую кювету, юстируют положение лампы по максимуму интенсивности её излучения;

- уточняют одним из градуировочных растворов калибровку, суще-

ствующую в оперативной памяти управляющего работой ААС компьютера, или делают новую калибровку;

- заполняют реакционную ячейку градуировочным раствором, вторую ячейку – раствором олова двухлористого, приготовленными по А.4.7 и А.4.9 (Приложение А), и выполняют измерение согласно инструкции по эксплуатации используемого ААС.

11.6 Уточненную калибровку загружают в операционную систему измерений и выполняют измерения ртути в холостой и рабочих пробах. Анализ одной пробы выполняют двукратно, результат измерения отображается на дисплее компьютера в единицах массовой концентрации ртути (мкг/дм^3).

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерений разности значений массовых концентраций ртути в рабочей и холостой пробах X , мг/дм^3 , представляют в виде

$$X \pm \Delta, P = 0,95, \quad (2)$$

Значение Δ рассчитывают по формуле $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X$, значение δ приведено в таблице 1.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$X \pm \Delta_{\text{л}}, P = 0,95, \text{ при условии } \Delta_{\text{л}} < \Delta, \quad (3)$$

где $\Delta_{\text{л}}$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

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

12.3 Числовое значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же порядка, что и значение характеристики погрешности измерений.

12.4 Формы журналов представления результатов измерений массовой концентрации ртути в атмосферных осадках и поверхностных водах приведены в Приложениях Б и В соответственно.

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 отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля внутрилабораторной прецизионности).

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого выполняют измерение концентрации ртути в отобранных пробах осадков или поверхностных вод в соответствии с разделом 11.5 в двукратной повторности. При использовании для измерений ААС типа «КВАНТ-Z.ЭТА 1» с программным управлением показатель повторяемости r_k для каждой пробы рассчитывается автоматически и отображается в таблице результатов измерений.

13.2.2 В отсутствии расчетной программы у средства измерения результат контрольной процедуры r_k , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_k = |X_1 - X_2|, \quad (4)$$

где X_1, X_2 – результаты единичных измерений массовой концентрации ртути в пробе, мг/дм³.

13.2.3 Предел повторяемости r , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r = 2,77 \sigma_r, \quad (5)$$

где σ_r – показатель повторяемости, мг/дм³ (таблица 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r \quad (6)$$

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 контроля внутрилабораторной прецизионности

13.3.1 Контрольные процедуры при контроле внутрилабораторной прецизионности измерения концентрации ртути в пробах природных вод осуществляют с использованием двух контрольных проб (с учетом проведения двух параллельных измерений каждой пробы), отбираемых дополнительно к рабочим пробам.

13.3.2 Контрольные процедуры внутрилабораторной прецизионности измерения концентрации ртути в пробах атмосферных осадков осуществ-

ляют с использованием образцов контроля, приготовленных в соответствии с Приложением А.

13.3.3 При реализации контрольной процедуры получают два усредненных результата контрольных измерений концентраций ртути \bar{X}_1 и \bar{X}_2 в одной и той же пробе воды или в образце контроля в условиях внутрилабораторной прецизионности (разные исполнители, посуда, реактивы).

13.3.4 Результат контрольной процедуры R_k , мг/дм³ рассчитывают по формуле

$$R_k = \bar{X}_1 - \bar{X}_2, \quad (7)$$

и сравнивают с пределом внутрилабораторной прецизионности (R_n).

13.3.5 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, если выполняется условие

$$R_k \leq R_n \quad (8)$$

Примечание – На стадии внедрения методики в лаборатории допустимо R_n устанавливать на основе выражения: $R_n = 0,84 \cdot R$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Значение R , мг/дм³ рассчитывают по формуле

$$R = 2,77 \sigma_R \quad (9)$$

При невыполнении условия (8) процедуру контроля повторяют с использованием второй контрольной пробы. При повторном невыполнении условия (8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

13.3.6 Контроль внутрилабораторной прецизионности проводят два раза в месяц.

Приложение А
(рекомендуемое)

**Методика приготовления аттестованных
растворов ртути для установления градуировочных характеристик
и контроля точности результатов измерений**

А.1 Назначение и область применения

Методика устанавливает процедуры приготовления вспомогательных и аттестованных растворов (АР) ртути. АР предназначены для построения градуировочных характеристик атомно-абсорбционного спектрометра, проведения контроля точности методики измерения массовой концентрации ртути в атмосферных осадках и поверхностных водах особо охраняемых природных территорий методом атомно-абсорбционной спектрометрии «холодного пара».

А.2 Метрологические характеристики

Массовые концентрации ртути в АР и их метрологические характеристики представлены в таблице А.1.

Таблица А.1 – Массовые концентрации ртути и погрешности аттестованных растворов

Диапазон определяемой массовой концентрации ртути, мг/дм ³	Массовая концентрация ртути в АР, мг/дм ³	Погрешность АР, мг/дм ³ при P=0,95
От 0,01·10 ⁻³ до 0,8·10 ⁻³ включ.	0,010·10 ⁻³	± 0,0004·10 ⁻³
	0,025·10 ⁻³	± 0,0010·10 ⁻³
	0,050·10 ⁻³	± 0,0020·10 ⁻³
	0,0625·10 ⁻³	± 0,0025·10 ⁻³
	0,075·10 ⁻³	± 0,0030·10 ⁻³
	0,25·10 ⁻³	± 0,013·10 ⁻³
	0,375·10 ⁻³	± 0,012·10 ⁻³
	0,50·10 ⁻³	± 0,016·10 ⁻³
	0,625·10 ⁻³	± 0,025·10 ⁻³
	0,75·10 ⁻³	± 0,027·10 ⁻³

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

А.3.1 Колбы мерные 1-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 1770–74, вместимостью 100 см³ – 5 шт., 200 см³ – 5 шт., 250 см³ – 5 шт., 500 см³ – 5 шт., 1000 см³ – 5 шт.

А.3.2 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 по ГОСТ 1770–74, вместимостью 1000 см³ – 3 шт.

А.3.3 Пробирки цилиндрические с винтовой крышкой ПС, нестерильные, (Artaca), вместимостью 10 см³ – 5 шт.

А.3.4 Дозаторы пипеточные со сменными наконечниками (Ленпипет) 2-го класса точности типа ДПВ с объёмами дозирования от 0,5 до 10 мкл, от 5,0 до 50 мкл, от 40 до 200 мкл и от 200 до 1000 мкл, от 1 до 10 см³ по ТУ 9452 001-3318998-2007.

А.3.5 Аквадистиллятор АДЭ–4 СЗМО по ТУ 9452–030–07514018–2004.

А.3.6 Прибор для получения особо чистой воды типа «Водолей» по ТУ 2.115.000.000, сертификат № 020010166 Государственного реестра средств измерений.

А.3.7 Эппендорфы фирмы Costar (Германия) на 2 см³ каталожный № 9589.

А.3.8 Государственный стандартный образец состава раствора ионов ртути ГСО 7879-2000 ($1 \pm 0,01$) мг/см³ по ГОСТ 8.315-97.

А.3.9 Бутылки полиэтиленовые HDPE (высокой плотности), вместимостью 500 см³.

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Кислота азотная, концентрированная по ГОСТ 11125-84, осч;

А.4.2 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, осч;

А.4.3 Олово (II) хлорид 2-водное по ТУ 2623- 032-00205067-2003, ч.д.а.;

А.4.4 Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220-75, х.ч.;

А.4.5 Нитрат палладия, сертификат: 1.07289.0050 Palladium modifier for graphite furnace AAS c(Pd)=10,0±0,2 g/l (Pd(NO₃)₂/HNO₃ са. 15%);

А.4.6 Вода особой чистоты марки осч. 27-5 по ТУ-6-09-2502-77.

А.5 Процедура приготовления

А.5.1 Приготовление воды особой чистоты

Для приготовления особо чистой воды бидистиллированную воду пропускают через очистительный патрон прибора «Водолей» в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. Хранят воду в пластиковых бутылках.

А.5.2 Приготовление растворов азотной кислоты

А.5.2.1 Раствор кислоты азотной, 1:1 по объёму. В мерную колбу вместимостью 500 см³ наливают приблизительно 200 см³ особо чистой воды и 250 см³ кислоты азотной, концентрированной, объем доводят до метки особо чистой водой.

А.5.2.2 Раствор кислоты азотной, 1 моль/дм³. В мерную колбу вместимостью 1000 см³ наливают приблизительно 500 см³ особо чистой воды и 70 см³ кислоты азотной, концентрированной, объем доводят до метки особо чистой водой (для мытья посуды).

А.5.2.3 Раствор кислоты азотной, 3 %-ный. В эппендорф дозатором пипеточным вводят 955 мкл особо чистой воды и 45 мкл кислоты азотной, концентрированной. Раствор готовят перед использованием.

А.5.3 Приготовление раствора нитрата палладия, 0,2 %-го

В эппендорф дозаторами пипеточными вводят 40 мкл 3 %-го раствора кислоты азотной и добавляют 10 мкл 1 %-го раствора нитрата палладия. Раствор готовят перед использованием.

А.5.4 Приготовление растворов калия двуххромовокислого

А.5.4.1 Основной раствор калия двуххромовокислого, 40 г/дм³. В мерной колбе вместимостью 100 см³ растворяют 4 г калия двуххромовокислого в 10 см³ особо чистой воды, добавляют 10 см³ кислоты азотной, концентрированной, и доводят объем раствора до метки особо чистой водой. Раствор хранят в темном месте.

А.5.4.2 Фоновый раствор калия двуххромовокислого, 0,2 г/дм³. Раствор готовят в день проведения измерений в объеме, необходимом для планируемых

измерений. В мерную колбу вместимостью 200 см³ помещают примерно 100 см³ особо чистой воды, добавляют 10 см³ концентрированной азотной кислоты и 1 см³ основного раствора калия двуххромовокислого. Объем доводят до метки особо чистой водой.

А.5.4.3 Раствор для консервации проб. В колбе на 250 см³ растворяют 60 г калия двуххромовокислого в 240 см³ раствора азотной кислоты 1:1.

А.5.5 Приготовление раствора хлорида олова (II), 10 %-го

Раствор готовят в день измерений. 4 г SnCl₂ · 2H₂O (олово(II) хлорид 2-водное) растворяют в 10 см³ горячей концентрированной соляной кислоты и доводят объем до 40 см³ особо чистой водой. Раствор пригоден для работы не более трех дней.

А.5.6 Очищение растворов от ртути

Особо чистая вода, фоновый раствор, раствор для консервации проб, раствор хлорида олова подлежат очистке от ртути. Очистку растворов от ртути проводят следующим образом. В реакционную кювету ртутно-гидридной приставки, промытую фоновым раствором калия двуххромовокислого, помещают очищаемый раствор, устанавливают в ртутно-гидридную приставку и десятикратным нажатием кнопки «ПРОДУВ» током аргона барботируют раствор.

А.5.7 Приготовление АР ртути

А.5.7.1 АР готовят из ГСО с массовой концентрацией ртути 1 мг/см³.

А.5.7.2 Основной АР ртути с концентрацией 500 мкг/дм³ готовят следующим образом: вскрывают ампулу ГСО, раствор выливают в сухую, пробирку с винтовой крышкой ПС. Чистую сухую, мерную колбу на 500 см³ частично заполняют фоновым раствором калия двуххромовокислого, дозатором пипеточным на 200-1000 мкл добавляют 250 мкл раствора ГСО и фонового раствора до метки, плотно закрывают, маркируют соответственно концентрации. Стандарт и приготовленный раствор хранят в темноте при пониженной температуре. Срок хранения 6 мес.

А.5.7.3 Промежуточный АР ртути с концентрацией 5 мкг/дм³ готовят в эп-

пендорфе в день его использования. В сухой, промытый фоновым раствором эппендорф дозатором пипеточным вводят 990 мкл фонового раствора и добавляют 10 мкл основного раствора, плотно закрывают и перемешивают встряхиванием. Хранению не подлежит.

А.5.7.4 Аттестованные растворы, используемые как градуировочные или образцы контроля, готовят непосредственно перед измерением в реакционной кювете ртутно-гидридной приставки. В реакционную кювету, промытую фоновым раствором калия двуххромовокислого, дозатором пипеточным вводят 10 см^3 фонового раствора, очищенного по А.5.6, добавляют аликвоту основного или промежуточного раствора ртути, соответствующей заданной концентрации. Концентрации и объемы заданных аттестованных растворов и объемы аликвот исходного раствора ртути представлены в таблице А.2.

Для приготовления АР используют дозаторы пипеточные, соответствующие дозируемому объему раствора. При переходе к новому исходному раствору меняют сменный наконечник.

А.5.7.5 Погрешности АР ртути рассчитывают по РМГ 60 (пункт 7.10).

Таблица А.2 – Концентрации и объемы исходных растворов для приготовления аттестованных раствора ртути

Концентрация исходного раствора, мг/дм ³	Объемы аликвот исходного раствора ртути, мкл	Объем аттестованного раствора, см ³	Концентрация аттестованного раствора ртути, мг/дм ³
$(500 \pm 8,5) \cdot 10^{-3}$	15,0	10,0	$0,75 \cdot 10^{-3}$
	12,5	10,0	$0,625 \cdot 10^{-3}$
	10,0	10,0	$0,500 \cdot 10^{-3}$
	7,5	10,0	$0,375 \cdot 10^{-3}$
	5,0	10,0	$0,250 \cdot 10^{-3}$
$(5,0 \pm 0,16) \cdot 10^{-3}$	300,0	20,0	$0,075 \cdot 10^{-3}$
	250,0	20,0	$0,0625 \cdot 10^{-3}$
	200,0	20,0	$0,050 \cdot 10^{-3}$
	100,0	20,0	$0,025 \cdot 10^{-3}$
	40,0	20,0	$0,010 \cdot 10^{-3}$

А.5.7.6 При расчете погрешности АР учитывают все стадии разбавления и погрешности:

- ГСО раствора иона ртути (по паспорту ГСО) и исходного раствора ртути;
- используемых для разбавления дозаторов пипеточных (по паспорту) на всех стадиях разбавления.

При расчете погрешностей концентраций АР ртути принимались погрешности:

- концентрации ГСО ртути 1 % (по паспорту);
- дозаторов пипеточных, приведенных в разделе 4;
- исходных растворов, приведенных в таблице А.2.

А.6 Требования безопасности и охраны окружающей среды

А.6.1 По степени воздействия на организм человека вредные вещества, необходимые для приготовления аттестованных растворов, относятся к первому классу опасности по ГОСТ 12.1.007.

А.6.2 Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны установлены по ГН 2.1.6.3492.

А.6.3 Исполнителя инструктируют о мерах предосторожности при работе с азотной и соляной кислотами и о соблюдении требований правил по технике безопасности [3], [4], [5].

А.7 Требования к маркировке и хранению

А.7.1 Маркировка ёмкости с аттестованным основным раствором включает, массовую концентрацию ртути и дату приготовления.

А.7.2 Основной АР хранят в соответствии с 9.3.3.

А.8 Требования к квалификации исполнителя

Аттестованные растворы может готовить инженер, имеющий навыки работы в химической лаборатории.

Библиография

[1] Положение о государственном мониторинге состояния и загрязнения окружающей среды (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 06.06.2013 № 477, с изменением на 10 июля 2014 года, введенным в действие постановлением Правительства Российской Федерации от 10.07.2014 № 639).

[2] Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1 / Под ред. Л.В.Боевой. – Ростов-на-Дону, «НОК» – 2009. – 1044 с.

[3] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета (утверждены приказом Госкомгидромета СССР от 21.07.83 № 151).

[4] Захаров Л.Н. Техника безопасности в химических лабораториях. – Л.: Химия, 1991. – 336 с.

[5] Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок (утверждены приказом Минтруда России от 24.07.2013, № 328н).

[6] Спектрометр атомно-абсорбционный «КВАНТ-Z.ЭТА 1». Руководство по эксплуатации. ГKNЖ.09.00.000 РЭ. - НПФ «КОРТЭК» 2010.

[7] Генератор ртутный «ГРГ–112» Руководство по эксплуатации ГKNЖ.78.00.000 РЭ.

Ключевые слова: массовая концентрация, ртуть, особо охраняемая природная территория, проба атмосферных осадков, проба поверхностных вод, методика измерений, метод атомно-абсорбционной спектрометрии, газортутный анализатор, ртуть-гидридная приставка, внутренний контроль точности измерений, показатель повторяемости определений ртути, показатель воспроизводимости

Лист регистрации изменений

Номер измене- ния	Номер страницы				Номер доку- мента (ОРН)	Под- пись	Дата	
	изме- ненной	заме- ненной	новой	анну- лиро- ванной			внесе- ния изме- нения	введе- ния из- менения

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 № С45.592.RA.RU.311345-2019

Методика измерений массовой концентрации ртути в атмосферных осадках и поверхностных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии «холодного пара»,

разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением «Институт глобального климата и экологии имени академика Ю.А. Израэля» (ФГБУ «ИГКЭ»), 107258, Москва, ул. Глебовская, д. 20Б

и регламентированная РД 52.44.592-_____ «Массовая концентрация ртути в атмосферных осадках и поверхностных водах. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии «холодного пара» на 36 с.,

аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга от 15.12.2015 г. № 4091.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

Показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности приведены в приложении на 1 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор

Главный метролог



М.М.Трофимчук

А.А. Назарова

Дата выдачи свидетельства 24.06.2019

Приложение

к свидетельству № С45.592.РА.РУ.311345-2019

об аттестации методики измерений массовой концентрации ртути в атмосферных осадках и поверхностных водах методом атомно-абсорбционной спектрометрии «холодного пара»

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации ртути, $X, \text{мг/дм}^3$	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) $\sigma_R, \%$	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c, \%$	Показатель точности (границы относительной погрешности методики) $\pm \delta, \%$
От $0,01 \cdot 10^{-3}$ до $0,08 \cdot 10^{-3}$ включ.	С накоплением в графитовой кювете			
	6	7	7	16
Св. $0,08 \cdot 10^{-3}$ до $0,8 \cdot 10^{-3}$ включ.	Прямое измерение			
	8	13	12	29

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности $P=0,95$

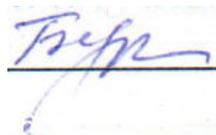
Диапазон измерения массовой концентрации ртути $X, \text{мг/дм}^3$	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) $r, \%$	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в лаборатории) $R, \%$
От $0,01 \cdot 10^{-3}$ до $0,08 \cdot 10^{-3}$ включ.	С накоплением в графитовой кювете	
	17	19
Св. $0,08 \cdot 10^{-3}$ до $0,8 \cdot 10^{-3}$ включ.	Прямое измерение	
	22	36

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля внутрिलाбораторной прецизионности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.44.592-_____.

Вед. науч. сотр.

 Л.В. Бурцева

