ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 15202-3— 2008

Воздух рабочей зоны

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ В ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦАХ АЭРОЗОЛЯ МЕТОДОМ АТОМНОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Часть 3

Анализ

ISO 15202-3:2004
Workplace air — Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry — Part 3: Analysis
(IDT)

Издание официальное

БЗ 11—2008/4

Москва
Стандартинформ
2009

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (ОАО «НИЦ КД») на основе собственного аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 457 «Качество воздуха»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 11 декабря 2008 г. № 383-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 15202-3:2004 «Воздух рабочей зоны. Определение металлов и металлоидов в твердых частицах аэрозоля методом атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Часть 3. Анализ» (ISO 15202-3:2004 «Workplace air — Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry — Part 3: Analysis».

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации, сведения о которых приведены в дополнительном приложении Е

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2009

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Термины и определения 2
3.1 Общие положения 2
3.2 Анализ 3
3.3 Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой 4
3.4 Статистика 5
4 Основные положения 6
5 Требования 6
6 Реактивы 7
7 Лабораторное оборудование 10
8 Методика 11
8.1 Разработка методики 11
8.2 Проверка характеристик спектрометра 15
8.3 Рутинный анализ 16
8.4 Оценка пределов обнаружения и количественного определения 17
8.5 Контроль качества 18
8.6 Неопределенность измерения 18
9 Представление результатов измерений 19
10 Эффективность метода 19
10.1 Пределы обнаружения и количественного определения метода 19
10.2 Верхний предел диапазона измерений 20
10.3 Смещение и прецизионность 20
10.4 Полная неопределенность методов отбора и анализа проб 21
10.5 Спектральные помехи 21
11 Протокол измерений 21
11.1 Записи результатов измерений 21
11.2 Лабораторный отчет 22
Приложение А (справочное) Руководство по техническому обслуживанию спектрометра с индуктивно связанной плазмой 23
Приложение В (справочное) Примеры текущих проверок и диагностики неисправностей 25
Приложение С (справочное) Процедура контроля качества и идентификации неисправностей атомно-эмиссионных спектрометров с индуктивно связанной плазмой 26
Приложение D (справочное) Приведение результатов измерений массовой концентрации металлов и металлоидов в воздухе к стандартным условиям 31
Приложение Е (справочное) Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным стандартам 32
Библиография 33

Введение

Здоровье работников многих отраслей промышленности подвергается риску при вдыхании воздуха, содержащего токсичные металлы и металлоиды. Специалистам в области промышленной гигиены и охраны труда необходимо определять эффективность мероприятий, предпринимаемых для контроля вредных воздействий на работников, что обычно достигается измерениями содержания металлов и металлоидов в воздухе рабочей зоны.

Комплекс международных стандартов ИСО 15202 устанавливает общие положения по определению массовой концентрации металлов и металлоидов в воздухе рабочей зоны с использованием атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП).

В первой части ИСО 15202 приведены требования соответствующих международных, европейских и национальных стандартов к характеристикам и методам испытаний оборудования для отбора проб. Первая часть ИСО 15202 дополняет общие положения, относящиеся к стратегии оценки и измерений, а также устанавливает метод отбора проб твердых частиц аэрозоля для их последующего химического анализа.

Во второй части ИСО 15202 описано несколько методик подготовки растворов проб металлов и металлоидов для последующего анализа с использованием АЭС ИСП.

Настоящий стандарт идентичен третьей части ИСО 15202, разработанной с целью обеспечить использование метода достоверного определения содержания разнообразных металлов и металлоидов в воздухе рабочей зоны. Методика, приведенная в стандарте, предназначена для применения специалистами в области промышленной гигиены и охраны труда, аналитическими лабораториями, промышленными предприятиями — потребителями металлов и металлоидов, их работниками и т.д.

Выполнение требований настоящего стандарта и интерпретацию полученных результатов, как предполагается, должен осуществлять квалифицированный и опытный персонал.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Воздух рабочей зоны

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ В ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦАХ АЭРОЗОЛЯ МЕТОДОМ АТОМНОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Часть 3

Анализ

Workplace air. Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part 3. Analysis

Дата введения — 2009—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод анализа растворов, приготовленных в соответствии с ИСО 15202-2 на основе проб твердых частиц аэрозоля, уловленных в соответствии с ИСО 15202-1, с использованием атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП). Стандартом установлены требования к разработке методики анализа, контролю характеристик и проведению текущего анализа.

Метод, установленный стандартом, применим для оценки уровней вредного воздействия на работников металлов и металлоидов, содержащихся в рабочей зоне, с целью сопоставления с предельно допустимыми значениями (например, см. [1], [2]).

Ниже приведен перечень металлов и металлоидов, для которых установлены предельно допустимые значения (см. [3]), а также применимы одна или несколько методик растворения проб, установленных ИСО 15202-2, и метод анализа, установленный настоящим стандартом. Перечень не является исчерпывающим. Информация относительно эффективности применения конкретных методик растворения проб по ИСО 15202-2, содержащих элементы, наименования которых выделены курсивом, отсутствует.

Алюминий	Кальций	Магний	Селен	Вольфрам
Сурьма	Хром	Марганец	Серебро	*Уран*
Мышьяк	Кобальт	Ртуть	Натрий	Ванадий
Барий	Медь	Молибден	Стронций	Иттрий
Бериллий	*Гафний*	Никель	*Тантал*	Цинк
Висмут	*Индий*	Фосфор	Теллур	Цирконий
Бор	Железо	*Платина*	Таллий	
Цезий	Свинец	Калий	Олово	
Кадмий	Литий	*Родий*	Титан	

Примечание — Метод, приведенный в настоящем стандарте, не применяют для определения содержания элементарной ртути, так как ее пары не могут быть уловлены в соответствии с ИСО 15202-1.

Издание официальное

Методику анализа применяют для оценки вредного воздействия по отношению к предельным уровням воздействия для большинства металлов и металлоидов, наименования которых приведены выше, когда типичная объемная скорость потока составляет 2 л/мин для времени отбора проб от 30 мин до 8 ч, и для оценки воздействия по отношению к пределам допустимого краткосрочного воздействия, когда она применима (см. 10.4). Для данной методики нехарактерны значительные спектральные помехи[1)] (см. 10.5) при условии выбора для анализа подходящих длин волн. Однако введение недостоверной поправки на фон и (или) неполное совпадение матриц растворов может неблагоприятно повлиять на результаты измерений.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие международные стандарты:

ИСО 648:1977 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой

ИСО 1042:1998 Посуда лабораторная стеклянная. Мерные колбы с одной меткой

ИСО 3585:1998 Боросиликатное стекло 3.3. Свойства

ИСО 3696:1987 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний

ИСО 8655-1:2002 Устройства мерные, приводимые в действие поршнем. Часть 1. Терминология, общие требования и рекомендации пользователю

ИСО 8655-2:2002 Устройства мерные, приводимые в действие поршнем. Часть 2. Пипетки, приводимые в действие поршнем

ИСО 8655-5:2002 Устройства мерные, приводимые в действие поршнем. Часть 5. Дозирующие устройства

ИСО 8655-6:2002 Устройства мерные, приводимые в действие поршнем. Часть 6. Гравиметрические методы определения погрешности измерений

ИСО 15202-1:2000 Воздух рабочей зоны. Определение металлов и металлоидов в твердых частицах аэрозоля методом атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Часть 1. Отбор проб

ИСО 15202-2:2001 Воздух рабочей зоны. Определение металлов и металлоидов в частицах твердого аэрозоля методом атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Часть 2. Подготовка проб

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 Общие определения

3.1.1 **химическое вещество** (chemical agent): Любой химический элемент или соединение, чистое или в смеси, существующее в природе или образовавшееся в результате трудовой деятельности, произведенное преднамеренно или нет, с целью продажи или нет.

3.1.2 **методика выполнения измерений** (measuring procedure): Совокупность операций и правил отбора и анализа одного или более химического вещества в воздухе, включая хранение и транспортирование проб.

3.1.3 **усредненная по времени концентрация** (time-weighted average concentration, TWA concentration): Массовая концентрация химического вещества в воздухе, усредненная за регламентированный период времени.

Примечание — Более подробная информация по усредненным по времени массовым концентрациям приведена в ежегодных материалах Американской конференции гигиенистов государственных промышленных предприятий (ACGIH) [3].

[1)] В отечественной метрологической практике этому термину соответствует понятие «влияющая величина», под которой в данном контексте следует понимать присутствие в пробе элементов, спектральные линии которых могут накладываться на выбранные аналитические линии аналитов (см. РМГ 29—99 «Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения», пункт 3.9).

3.1.4 **предельное значение**[1)] (limit value): Предельно допустимое значение массовой концентрации химического вещества в воздухе.

Примечание — Примером является предельно допустимое значение массовой концентрации для конкретного химического вещества в воздухе рабочей зоны, установленное ACGIH [3].

3.1.5 **регламентированный период** (reference period): Установленный период времени, к которому отнесено предельно допустимое значение массовой концентрации конкретного химического вещества.

Примечание — Примерами предельных значений для различных регламентированных периодов являются предельно допустимые уровни краткосрочного и долгосрочного воздействий, установленные ACGIH [3].

3.1.6 **рабочая зона** (workplace): Участок пространства, в котором осуществляется производственная деятельность.

[ЕН 1540] [4]

3.2 Анализ

3.2.1 **холостой раствор** (blank solution): Раствор, приготовленный на основе холостого реактива, лабораторной или полевой холостой пробы в соответствии с той же методикой, что и анализируемый раствор.

Примечание — Могут потребоваться дополнительные операции с холостым раствором, например добавление внутреннего стандарта, если растворы проб подвергают таким же операциям для получения анализируемых растворов, готовых для анализа.

3.2.2 **градуировочный холостой раствор** (calibration blank solution): Градуировочный раствор, приготовленный без добавления исходного или рабочего стандартного раствора.

Примечание — Массовую концентрацию определяемого(ых) аналита(ов) в градуировочном холостом растворе считают равной нулю.

3.2.3 **градуировочный раствор** (calibration solution): Раствор, приготовленный путем растворения исходного(ых) или рабочего(их) стандартного(ых) раствора(ов), с массовой концентрацией определяемого(ых) аналита(ов), подходящей для градуировки аналитического прибора.

Примечание — При приготовлении градуировочных растворов обычно подбирают совпадающую матрицу.

3.2.4 **полевая холостая проба** (field blank): Фильтр, который подвергают той же обработке, что и фильтр для отбора реальной пробы, за исключением самого отбора пробы, т.е. его устанавливают в устройство для отбора проб, транспортируют к месту отбора проб и затем возвращают в лабораторию для анализа.

3.2.5 **лабораторная холостая проба** (laboratory blank): Чистый фильтр из той же партии, что и фильтры для отбора реальных проб, но оставленный в лаборатории.

3.2.6 **линейный динамический диапазон** (linear dynamic range): Диапазон значений массовой концентрации аналита, в котором градуировочная характеристика линейна.

Примечание — Нижняя граница линейного динамического диапазона определяется пределом обнаружения, верхняя — началом изгиба градуировочной характеристики.

3.2.7 **холостой реактив** (reagent blank): Раствор, содержащий все реактивы, используемые для растворения пробы, в тех же количествах, что при приготовлении растворов лабораторной холостой пробы, полевой холостой пробы, а также растворов проб.

3.2.8 **растворение пробы** (sample dissolution): Процесс получения раствора, содержащего все аналиты, присутствующие в пробе, результатом которого может быть как полное, так и частичное растворение пробы.

3.2.9 **подготовка пробы** (sample preparation): Процесс, заключающийся в выполнении процедур перевода пробы после ее транспортирования и хранения в состояние готовности к анализу, включая, при необходимости, перевод пробы в измеримое состояние[2)].

3.2.10 **раствор пробы** (sample solution): Раствор, приготовленный путем растворения пробы.

Примечание — Могут потребоваться дополнительные операции с раствором пробы, например разбавление и/или добавление внутреннего стандарта для получения анализируемого раствора.

[1)] В Российской Федерации в качестве предельных значений используют значения предельно допустимой концентрации (ПДК).

[2)] Состояние, в котором проба пригодна для проведения количественного анализа.

3.2.11 **исходный стандартный раствор**[1)] (stock standard solution): Стандартный раствор, используемый для приготовления рабочих стандартных растворов и (или) градуировочных растворов, с содержанием аналита(ов), сертифицированным и прослеживаемым к национальным эталонам.

3.2.12 **анализируемый раствор** (test solution): Раствор пробы, подвергнутый всем операциям, необходимым для его перевода в состояние готовности к анализу.

Примечания

1 Понятие «готовый для анализа» предусматривает разбавление и/или добавление внутреннего стандарта.

2 Применительно к понятию «анализируемый раствор» — это холостой раствор и анализируемый раствор, не подвергаемые каким-либо дополнительным операциям перед анализом.

3.2.13 **рабочий стандартный раствор** (working standard solution): Раствор, приготовленный путем разбавления исходного(ых) стандартного(ых) раствора(ов), с массовой концентрацией аналита(ов), более соответствующей требованиям к приготовлению градуировочных растворов, чем массовая концентрация аналита(ов) в исходном(ых) стандартном(ых) растворе(ах).

3.3 Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

3.3.1 **осевое наблюдение плазмы** (axial plasma, end-on plasma): Отбор излучения для последующей регистрации плазмы с помощью системы оптического детектирования вдоль оси.

3.3.2 **поправка на фон** (background correction): Поправка на спектральный фон, вводимая для корректировки интенсивности излучения на длине волны аналитической линии.

3.3.3 **массовая концентрация, эквивалентная фоновому излучению** (background equivalent concentration): Массовая концентрация аналита, при которой интенсивность излучения равна интенсивности фонового излучения на длине волны аналитической линии.

3.3.4 **коррозионно-стойкая система ввода проб** (corrosion-resistant sample introduction system): Система ввода проб, состоящая из распылителя, распылительной камеры и горелки инжектора, изготовленных из материала, стойкого по отношению к фтористоводородной кислоте.

3.3.5 **помехи при возбуждении** (excitation interference): Помехи, обусловленные влиянием матрицы, проявляющиеся в изменении чувствительности, связанном с изменением свойств плазмы при введении в нее матрицы градуировочного или анализируемого растворов.

3.3.6 **ИСП горелка** (ICP torch): Устройство, предназначенное для формирования и поддержания ИСП разряда и ввода в него пробы.

Примечание — ИСП горелка обычно состоит из трех концентрических трубок, причем две внешние трубки обычно изготовлены из кварца.

3.3.7 **индуктивно связанная плазма; ИСП** (inductively coupled plasma, ICP): Высокотемпературный разряд, возбуждаемый в потоке аргона переменным вторичным электрическим полем, создаваемым первичным электромагнитным радиочастотным полем с помощью катушки индуктивности, окружающей трубку, через которую проходит газ.

3.3.8 **инжектор [инжекторная трубка, центральная трубка]**[2)] (injector, injector tube, centre tube): Самая внутренняя трубка ИСП горелки, через которую аэрозоль пробы вводится в плазму.

Примечание — Инжектор обычно изготовлен из кварца или керамического материала.

3.3.9 **внутренний поток аргона [распыляющий поток аргона, поток аргона для пробы]** (inner argon flow, nebulizer argon flow, sample argon flow): Поток газообразного аргона, направленный через распылитель и несущий аэрозоль пробы через инжектор в плазму.

Примечание — Расход внутреннего потока аргона обычно составляет от 0,5 до 2,0 л/мин.

3.3.10 **поправка на межэлементное влияние [поправка на влияние мешающих элементов]** (inter-element correction, interference correction): Поправка на влияние мешающих элементов, заключающаяся в вычитании вкладов излучения мешающих элементов, имеющих линии испускания на выбранной для анализа длине волны, из кажущегося излучения аналита после измерения массовой концентрации мешающих элементов на других длинах волн.

[1)] В Российской Федерации в качестве стандартных растворов выступают «стандартные образцы состава растворов».

[2)] Здесь и далее: наличие квадратных скобок в терминологической статье означает, что в нее включены два или более термина, имеющих общее значение.

3.3.11 **промежуточный поток аргона [вспомогательный поток аргона]** (intermediate argon flow, auxiliary argon flow): Поток газообразного аргона, проходящий между промежуточной и центральной (инжекторной) трубками ИСП горелки.

Примечание — Расход промежуточного потока аргона обычно составляет от 0 до 2,0 л/мин.

3.3.12 **внутренний стандарт [элемент сравнения]** (internal standard, reference element): Элемент, отличный от аналита, присутствующий во всех анализируемых растворах, сигнал по которому используют для введения поправки на матричные помехи или для улучшения прецизионности анализа.

3.3.13 **внутренняя стандартизация [методика использования элемента сравнения]** (internal standardization, reference element technique): Методика, в соответствии с которой сигнал по внутреннему стандарту используется для введения поправки на влияние матрицы.

3.3.14 **катушка индуктивности;** индуктор (load coil): Спиральная обмотка на конце ИСП трубки, подсоединенная к радиочастотному (РЧ) генератору, используемая для индуктивного связывания энергии от РЧ генератора в плазменном разряде.

3.3.15 **матричная помеха [влияние матрицы, неспектральная помеха]** (matrix interference, matrix effect, non-spectral interference): Помеха неспектральной природы, обусловленная различием матриц градуировочного и анализируемого растворов.

3.3.16 **подбор матрицы** (matrix-matching): Методика, применяемая для снижения влияния матричных помех на результаты анализа, при котором концентрация кислот и других основных растворителей, используемых при приготовлении градуировочных растворов, совпадает с их концентрацией в анализируемых растворах.

3.3.17 **распылитель** (nebulizer): Устройство, используемое для перевода жидкости в аэрозоль.

3.3.18 **внешний поток аргона [плазмообразующий поток аргона, охлаждающий поток аргона]** (outer argon flow, plasma argon flow, coolant argon flow): Поток газообразного аргона, проходящий между внешней и промежуточной трубками ИСП горелки.

Примечание — Расход внешнего потока аргона обычно составляет от 7 до 15 л/мин.

3.3.19 **пневматический распылитель** (pneumatic nebulizer): Распылитель, в котором жидкость переводится в состояние аэрозоля газовыми потоками высокой скорости.

3.3.20 **боковое наблюдение плазмы** (radial plasma): Отбор излучения для последующей регистрации плазмы с помощью системы оптического детектирования поперек оси.

3.3.21 **распылительная камера** (spray chamber): Устройство, расположенное между распылителем и ИСП горелкой, предназначенное для разделения капель аэрозоля в соответствии с их размером так, чтобы только очень мелкие капли попадали в плазму, а крупные капли стекали или отводились в слив с помощью насоса.

3.3.22 **спектральная помеха** (spectral interference): Помеха, вызванная наложением спектральных линий других элементов, отличных от аналита.

3.3.23 **транспортные помехи [транспортное влияние]** (transport interference, transport effect): Помехи, заключающиеся во влиянии физических свойств матрицы, обусловленном различием вязкости, поверхностного натяжения или плотности градуировочных и анализируемых растворов, приводящее к изменению эффективности распыления и, таким образом, количества аналита, поступающего в плазму.

Примечание — Транспортные помехи могут быть обусловлены различиями растворенных твердых веществ, используемых кислот и их концентрации и т.п. градуировочных и анализируемых растворов.

3.3.24 **ультразвуковой распылитель** (ultrasonic nebulizer): Распылитель, в котором аэрозоль образуется в результате подачи потока жидкости на пластину, вибрирующую с ультразвуковой частотой.

3.3.25 **высота наблюдения (радиальной плазмы)** (viewing height, observation height): Точка радиальной плазмы, откуда исходит излучение, подлежащее регистрации.

Примечание — Высоту наблюдения обычно задают как расстояние, в миллиметрах, над индуктором.

3.3.26 **x-y центрирование (осевой плазмы)** (x-y centering <axial plasma>): Горизонтальная и вертикальная юстировка осевой плазмы, необходимая для создания оптимальных условий наблюдения, таких чтобы регистрировалось только излучение в центральном канале плазмы.

3.4 Статистика

3.4.1 **аналитическое извлечение** (analytical recovery): Отношение массы аналита, полученной при анализе пробы, к известной массе аналита в этой пробе, выраженное в процентах.

3.4.2 **смещение** (bias): Устойчивое отклонение результатов измерений от истинного значения характеристики качества воздуха.

Примечание — На основе ИСО 6879 [5].

3.4.3 **расширенная неопределенность (для методики или средства измерений)** (overall uncertainty <of a measuring procedure or of an instrument>): Величина, характеризующая полную неопределенность результата, полученного с помощью средства измерений или методики.

Примечание — Расширенную неопределенность, выраженную в процентах, обычно вычисляют на основе смещения и прецизионности по формуле

$$\frac{|\bar{x} - x_{ref}| + 2s}{x_{ref}} 100, \quad (1)$$

где $\bar{x}$ — среднее значение для результатов n повторных измерений;

x_{ref} — истинное или принятое опорное значение массовой концентрации;

s — стандартное отклонение результатов измерений.

[ЕН 482] [6]

3.4.4 **прецизионность** (precision): Степень близости друг к другу результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.

Примечание — На основе ИСО 6879 [5].

3.4.5 **истинное значение** (true value): Значение, которое идеальным образом определяет величину при тех условиях, при которых эту величину рассматривают.

[ИСО 3534-1] [7]

Примечание — Истинное значение величины — теоретическое понятие, которое обычно не может быть известно точно; см. ЕН 1540 [4].

3.4.6 **неопределенность (измерения)** (uncertainty <of measurement>): Параметр, связанный с результатом измерения, характеризующий рассеяние значений, которые могли быть обоснованно приписаны измеряемой величине.

Примечания

1 В качестве параметра может выступать, например, стандартное отклонение или кратное ему, или ширина доверительного интервала.

2 Неопределенность измерения в общем виде включает в себя множество составляющих. Некоторые из них могут быть оценены исходя из статистического распределения результатов ряда измерений и охарактеризованы через стандартные отклонения. Другие составляющие, которые также могут быть охарактеризованы через стандартные отклонения, оценивают исходя из предполагаемых распределений вероятностей, основанных на опыте или другой информации. В «Руководстве по выражению неопределенности измерений» (GUM) ИСО [8] эти два случая рассмотрены как оценивание неопределенности по типу А и типу В соответственно.

3 На основе VIM [9].

4 Основные положения

4.1 Частицы твердого аэрозоля, содержащие металлы и металлоиды, улавливают в соответствии с ИСО 15202-1.

4.2 Собранную пробу и фильтр затем обрабатывают для перевода определяемых металлов и металлоидов в раствор, используя одну из методик подготовки пробы, установленных ИСО 15202-2.

4.3 Полученные растворы анализируют на содержание определяемых металлов и металлоидов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП), установленным настоящим стандартом.

5 Требования

Методика выполнения измерений в целом (приведенная в ИСО 15202-1, ИСО 15202-2 и ИСО 15202-3) должна соответствовать международным, европейским и национальным стандартам, устанавливающим требования к методикам выполнения измерений химических веществ в воздухе рабочей зоны (например, ЕН 482 [6] и ЕН 13890 [10]).

6 Реактивы

При проведении анализа используют только те реактивы, для которых установлена аналитическая степень чистоты, и воду в соответствии с 6.1.

6.1 Вода, соответствующая требованиям к воде класса 2 по ИСО 3696 (с удельной электрической проводимостью не более 0,1 мСм/м и удельным электрическим сопротивлением не менее 0,01 МОм · м при температуре 25 °С).

Рекомендуется использовать системы очистки для получения ультрачистой воды с удельным электрическим сопротивлением не менее 0,18 МОм · м (обычно в руководстве по эксплуатации систем очистки приведено удельное электрическое сопротивление воды 18 МОм · см).

6.2 Раствор цитрата аммония для выщелачивания с массовой концентрацией $(NH_4)_2HC_6H_5O_7$ — 17 г/л и $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ — 5 г/л, приготовленный в соответствии с требованиями В.4.2 (приложение В) ИСО 15202-2.

Примечание — Этот раствор необходим только при определении растворимых соединений никеля [см. ИСО 15202-2, пункт В.6.1.3 (приложение В)].

6.3 Различные неорганические кислоты, концентрированные, необходимые для приготовления градуировочных растворов с совпадающими матрицами (см. 6.6.2). Массовая концентрация определяемых металлов и металлоидов не должна превышать 0,1 мг/л.

Примечание — Для обеспечения требуемого предела обнаружения некоторых металлов и металлоидов могут быть использованы неорганические кислоты высшей степени чистоты.

6.3.1 Азотная кислота (HNO_3), концентрированная, плотностью приблизительно 1,42 г/мл, раствор с массовой долей приблизительно 70 %.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Концентрированная азотная кислота — это едкое коррозионное соединение, проявляющее свойства сильного окислителя, а ее пары вызывают раздражение. Следует избегать контакта с кожей или глазами, а также вдыхания паров кислоты. При работе с концентрированной или разбавленной азотной кислотой следует использовать соответствующие средства индивидуальной защиты (в том числе подходящие перчатки, защитную маску или очки).

6.3.2 Соляная кислота (HCl), концентрированная, плотностью приблизительно 1,18 г/мл, раствор с массовой долей приблизительно 36 %.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Концентрированная соляная кислота является едким коррозионным соединением, а ее пары вызывают раздражение. Следует избегать контакта с кожей или глазами, а также вдыхания паров кислоты. При работе с концентрированной или разбавленной соляной кислотой следует использовать соответствующие средства индивидуальной защиты (например, подходящие перчатки, защитную маску или очки и т.п.). Действия с концентрированной соляной кислотой в открытых сосудах проводят в вытяжном шкафу. Соляная кислота имеет высокое давление насыщенных паров, поэтому при приготовлении смесей соляной кислоты с водой необходимо учитывать возможное повышение давления в закрытых колбах.

6.3.3 Серная кислота (H_2SO_4), концентрированная, плотностью приблизительно 1,84 г/мл, с массовой долей приблизительно 98 %.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Концентрированная серная кислота является едким коррозионным соединением и вызывает серьезные ожоги. Следует избегать контакта с кожей или глазами. При работе с концентрированной или разбавленной серной кислотой следует использовать соответствующие средства индивидуальной защиты (в том числе подходящие перчатки, защитную маску или очки и т.п.). С особой осторожностью следует разбавлять серную кислоту водой, так как этот процесс является высокоэкзотермическим. Не следует добавлять воду к серной кислоте, поскольку при смешивании подобным образом происходит бурная реакция. Смеси серной кислоты с водой приготовляют путем постепенного добавления серной кислоты к воде.

6.3.4 Хлорная кислота ($HClO_4$), концентрированная, плотностью приблизительно 1,67 г/мл, раствор с массовой долей приблизительно 70 %.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Хлорная кислота — это едкое коррозионное соединение, проявляющее свойства сильного окислителя, а ее пары вызывают раздражение. Следует избегать контакта с кожей или глазами, а также вдыхания паров кислоты. При работе с концентрированной

или разбавленной хлорной кислотой следует использовать соответствующие средства индивидуальной защиты (в том числе подходящие перчатки, защитную маску или очки и т.п.).

6.3.5 Фтористоводородная кислота (HF), концентрированная, плотностью приблизительно 1,16 г/мл, раствор с массовой долей приблизительно 48 %.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Концентрированная фтористоводородная кислота является очень токсичной при вдыхании, контакте с кожей или проглатывании. Она является едким коррозионным соединением и вызывает серьезные ожоги. При использовании фтористоводородной кислоты следует проявлять особую осторожность. Следует избегать контакта с кожей или глазами, а также вдыхания паров кислоты. Важно при работе с концентрированной или разбавленной фтористоводородной кислотой использовать соответствующие средства индивидуальной защиты (в том числе подходящие перчатки, защитную маску и т.п.). Действия с концентрированной фтористоводородной кислотой в открытых сосудах следует проводить в вытяжном шкафу. Перед началом работы следует обеспечить понимание лаборантами природы и серьезности ожогов, получаемых в результате контакта с кислотой. Во время работы с фтористоводородной кислотой и в течение 24 ч по окончании работы следует иметь при себе специальный крем от ожогов (содержащий глюконат кальция). Крем наносят на пораженный участок кожи после промывания области воздействия большим количеством воды. В случае ожога следует немедленно обратиться к врачу.

Примечание — Ощущение жжения, возникающее уже при контакте со многими концентрированными кислотами, в случае воздействия фтористоводородной кислоты может наступить не сразу, а по истечении нескольких часов. Относительно слабые растворы фтористоводородной кислоты могут также впитываться кожей, последствия чего аналогичны контакту с концентрированной кислотой.

При использовании фтористоводородной кислоты рекомендуется надевать сначала одноразовые перчатки, а затем подходящие резиновые перчатки для обеспечения дополнительной защиты кожи рук.

6.4 Азотная кислота, раствор с объемной долей 10 %

Наливают приблизительно 700 мл воды (6.1) в мерную колбу вместимостью 1000 мл с одной меткой (7.1.2). Осторожно добавляют 100 мл концентрированной азотной кислоты (6.3.1) и перемешивают вращательными движениями. Дают остыть, доводят объем раствора водой до метки, закрывают и тщательно перемешивают.

6.5 Исходные стандартные растворы, используемые для приготовления градуировочных растворов

6.5.1 Исходные стандартные растворы с одним определяемым элементом

6.5.1.1 Для приготовления градуировочных растворов используют серийно выпускаемые сертифицированные стандартные растворы с одним определяемым элементом, прослеживаемые к национальным эталонам. Используемые растворы должны включать в себя все определяемые металлы и металлоиды соответствующей концентрации, обычно 1000 мг/л или 10000 мг/л. Учитывают срок годности, указанный изготовителем, а также рекомендуемый срок хранения.

6.5.1.2 Возможно приготовление исходных стандартных растворов с одним элементом с использованием металлов высокой степени чистоты или их солей. Методика приготовления растворов должна соответствовать цели использования, а градуировка любого используемого спектрометра должна быть прослеживаемой к национальным стандартам. Растворы хранят в подходящих емкостях, например бутылях из полипропилена (7.3), не более одного года.

6.5.2 Исходные стандартные растворы нескольких элементов

Для приготовления градуировочных растворов используют один или несколько серийно выпускаемых сертифицированных стандартных растворов нескольких элементов, прослеживаемых к национальным стандартам. Стандартные растворы должны включать в себя все анализируемые металлы и металлоиды при соответствующей массовой концентрации, обычно от 10 мг/л до 1000 мг/л, в зависимости от интенсивности аналитической линии. Учитывают срок годности, указанный изготовителем.

6.6 Градуировочные растворы

6.6.1 Приготовляют рабочий стандартный раствор или, при необходимости, растворы, содержащие все определяемые металлы и металлоиды в соответствующей массовой концентрации, обычно от 1 мг/л до 100 мг/л, в зависимости от интенсивности аналитических линий. Пипеткой аккуратно вводят соответствующие объемы каждого исходного стандартного раствора одного элемента (6.5.1) или соответствующий объем стандартного раствора нескольких элементов (6.5.2) в маркированную мерную колбу с одной меткой (7.1.2). Для обеспечения стабильности аналита добавляют соответствующий объем подходящей неорганической кислоты (6.3). Доводят объем раствора водой (6.1) почти до метки, закры-

вают и перемешивают вращательными движениями. Дают остыть до комнатной температуры, добавляют воду до метки, закрывают и тщательно перемешивают. Хранят в подходящей емкости, например в бутыли из полипропилена (7.3), не более одного месяца.

Элементы, которые соединяют в рабочем стандартном растворе, должны быть тщательно подобраны для обеспечения химической совместимости и предотвращения спектральных помех. Также для обеспечения стабильности аналита тщательно подбирают добавляемую неорганическую кислоту и ее объем.

6.6.2 Готовят набор градуировочных растворов, в том числе градуировочный холостой раствор и, по крайней мере, два других градуировочных раствора со значениями массовой концентрации в соответствующем диапазоне измерений для каждого из определяемых металлов и металлоидов. Приготовляя каждую серию градуировочных растворов, пипеткой аккуратно вводят соответствующие объемы рабочего стандартного раствора (6.6.1) или исходного стандартного раствора(ов) (6.5) в отдельные маркированные мерные колбы вместимостью 100 мл (7.1.2). Добавляют реактивы (см. приведенные ниже абзацы данного подпункта), требующиеся для совпадения матриц градуировочных и анализируемых растворов (см. 8.1.12.1). Разбавляют водой (6.1) почти до метки, закрывают пробкой и перемешивают вращательными движениями. Дают остыть, разбавляют водой до метки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Градуировочные растворы приготовляют ежедневно.

Реактив(ы) и используемый(ые) объем(ы), необходимый(ые) для совпадения матриц градуировочных и анализируемых растворов, выбирают в зависимости от методики растворения пробы. В таблице 1 приведена информация, позволяющая получить совпадающие матрицы анализируемых растворов, приготовленных в соответствии с различными методиками по ИСО 15202-2. Однако также следует учитывать вклад концентрации кислот, содержащихся в исходном стандартном растворе(ах), используемом для приготовления градуировочных растворов, в общую массовую концентрацию кислот.

Таблица 1 — Реактивы, необходимые для приготовления градуировочных растворов с совпадающими матрицами

Методика растворения пробы	Реактивы, необходимые для приготовления градуировочных растворов с совпадающими матрицами
ИСО 15202-2, B.6.1.2 (приложение B)	10 мл азотной кислоты (6.3.1)
ИСО 15202-2, B.6.1.3 (приложение B)	10 мл раствора цитрата аммония (6.2)
ИСО 15202-2, приложение C	4 мл азотной кислоты (6.3.1) и 20 мл соляной кислоты (6.3.2)
ИСО 15202-2, приложение D	20 мл азотной кислоты (6.3.1)
ИСО 15202-2, приложение E	4 мл серной кислоты (6.3.3) и 20 мл соляной кислоты (6.3.2)
ИСО 15202-2, приложение F	4 мл хлорной кислоты (6.3.4) и 20 мл соляной кислоты (6.3.2)
ИСО 15202-2, G.6.1 (приложение G)	20 мл азотной кислоты (6.3.1)
ИСО 15202-2, G.6.1 и G.6.5 (приложение G)	20 мл азотной кислоты (6.3.1) и 20 мл соляной кислоты (6.3.2)
ИСО 15202-2, G.6.2 (приложение G)	16 мл азотной кислоты (6.3.1) и 4 мл хлорной кислоты (6.3.4)
ИСО 15202-2, G.6.2 и G.6.5 (приложение G)	16 мл азотной кислоты (6.3.1), 4 мл хлорной кислоты (6.3.4) и 20 мл соляной кислоты (6.3.2)
ИСО 15202-2, G.6.3 (приложение G)	20 мл азотной кислоты (6.3.1) или 16 мл азотной кислоты (6.3.1) и 4 мл хлорной кислоты (6.3.4)
ИСО 15202-2, G.6.3 и G.6.5 (приложение G)	20 мл азотной кислоты (6.3.1) и 20 мл соляной кислоты (6.3.2) или 16 мл азотной кислоты (6.3.1), 4 мл хлорной кислоты (6.3.4) и 20 мл соляной кислоты (6.3.2)

Матрицы градуировочных растворов должны совпадать и в отношении содержания фтористоводородной кислоты, если анализируемые растворы были приготовлены из проб, собранных на кварцевый фильтр по методике, установленной в приложении D ИСО 15202-2, или по методике, установленной в приложении G ИСО 15202-2, с использованием фтористоводородной кислоты. Обычно избегают приготовления растворов с матрицами, совпадающими в отношении содержания фтористоводородной кислоты (см. 8.1.12.1), но это необходимо в случаях, когда воздействие кислоты на кварцевые фильтры приводит к высоким массовым концентрациям кремния (и возможно — других элементов, таких как алюминий, кальций и натрий) в анализируемых растворах. Поэтому градуировочные растворы должны быть приготовлены путем добавления соответствующих объемов рабочего стандартного раствора (6.6.1) или исходного стандартного раствора(ов) (6.5) на чистые кварцевые фильтры, для которых применяют методику растворения пробы, приведенную в соответствующем приложении ИСО 15202-2. В этом случае необходимо использовать пластмассовую мерную лабораторную посуду, стойкую к воздействию фтористоводородной кислоты, а также коррозионно-стойкую систему ввода проб.

6.7 Исходный(е) стандартный(е) раствор(ы) одного элемента для добавления внутреннего(их) стандарта(ов)

6.7.1 Если требуются анализируемые растворы, содержащие внутренний стандарт(ы) (см. 8.1.13.1), то для их приготовления используют серийно выпускаемые стандартные растворы или раствор одного элемента. Стандартный раствор(ы) должен содержать элемент(ы), используемый(е) в качестве внутреннего стандарта(ов), в соответствующей концентрации, например 10000 мг/л. Элемент(ы) внутреннего стандарта должен(ны) быть совместим(ы) с матрицей анализируемого раствора, а матрица(ы) стандартного раствора(ов) одного элемента, используемого(ых) для добавления внутреннего стандарта, должна быть совместима с определяемыми металлами и металлоидами (см. 8.1.13.2). Учитывают срок годности, указанный изготовителем.

6.7.2 В качестве альтернативы для приготовления исходного стандартного раствора(ов) одного элемента можно использовать металлы высокой чистоты или их соли. Методика приготовления растворов должна быть соответствующей, а градуировка любого используемого спектрометра — прослеживаемой к национальным стандартам.

6.8 Растворы для проверки помех

Если предусмотрено введение поправки на межэлементное влияние (см. 8.1.8.1), приготовляют раствор с соответствующей массовой концентрацией, например от 50 до 200 мг/л, для каждого мешающего элемента. Аккуратно вводят пипеткой соответствующие объемы исходных стандартных растворов одного элемента (6.5.1) в отдельные маркированные мерные колбы с одной меткой (7.1.2). При необходимости (см. 8.1.12.1) подбирают матрицы растворов для проверки помех и анализируемых растворов (см. 6.6.2, абзацы 2 и 3). Доводят водой (6.1) почти до метки, закрывают пробкой и перемешивают вращательными движениями. Дают остыть, доводят водой до метки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Хранят в подходящей емкости, например в бутыли из полипропилена (7.3), в течение не более одного года.

6.9 Лабораторный моющий раствор на основе моющего средства, подходящего для очистки устройств отбора проб и лабораторной посуды, разбавленного водой (6.1) в соответствии с инструкцией изготовителя.

6.10 Аргон, подходящий для использования в атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

7 Лабораторное оборудование

Кроме обычного лабораторного оборудования, используют следующие средства.

7.1 Стеклянная посуда

7.1.1 Пипетки с одной меткой, соответствующие требованиям ИСО 648, изготовленные из боросиликатного стекла марки 3.3, предварительно очищенные путем замачивания в растворе азотной кислоты с объемной долей 10 % (6.4) в течение не менее 24 ч с последующим тщательным промыванием водой (6.1).

В качестве альтернативы стеклянная посуда может быть очищена подходящим моющим средством с помощью лабораторной моечной машины.

7.1.2 Мерные колбы с одной меткой, вместимостью от 50 до 1000 мл, соответствующие требованиям ИСО 1042, изготовленные из боросиликатного стекла 3.3, соответствующего требованиям ИСО 3585, очищенные перед использованием путем замачивания в растворе азотной кислоты с объемной долей 10 % (6.4) в течение не менее 24 ч, с последующим тщательным промыванием водой (6.1).

В качестве альтернативы стеклянная посуда может быть очищена подходящим моющим средством с помощью лабораторной моечной машины.

7.2 Плунжерные объемно-дозирующие устройства, соответствующие требованиям ИСО 8655-1 и испытанные в соответствии с ИСО 8655-6, в том числе пипетторы, соответствующие требованиям ИСО 8655-2, в качестве заменителей пипеток с одной меткой, используемых для приготовления стандартных, градуировочных и анализируемых растворов, и дозаторы, соответствующие требованиям ИСО 8655-5, используемые для дозирования кислот.

7.3 Бутыль из полипропилена с герметично завинчивающейся крышкой

Можно использовать бутыли, изготовленные из других пластмасс, при условии, что они подходят для конкретной цели использования (см. 6.5.1.2 и 6.6.1).

7.4 Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой, управляемый компьютером/ЭВМ, оснащенный автоматическим устройством подачи проб, предпочтительно с системой проточной промывки.

8 Методика

8.1 Разработка методики

8.1.1 Общие положения

Разрабатывают и проводят аттестацию методики количественного анализа растворов проб частиц твердого аэрозоля, приготовленных в соответствии с ИСО 15202-2, которая подходит для использования с имеющимся в наличии ИСП спектрометром. В процессе разработки методики в качестве отправной точки используют характеристики спектрометра, указанные изготовителем. При разработке методики АЭС ИСП обращаются к руководствам по эксплуатации, предоставленным изготовителями спектрометров, а также международным, европейским и национальным стандартам.

Примечание — Настоящий стандарт применяют для разнообразных ИСП спектрометров, например устройств одновременного или последовательного типа измерения с системами фотоумножителей или полупроводниковых детекторов, настраиваемыми и эксплуатируемыми различным образом. Существуют некоторые принципы, которые применяют при разработке методики для всех спектрометров, но многие применимы лишь к конкретным спектрометрам или типам спектрометров.

8.1.2 Требование к пределам количественного определения

Для каждого определяемого металла и металлоида определяют значение нижнего предела диапазона измерений, соответствующего цели измерения.

Пример — При выполнения измерений с целью сопоставить результаты измерений с предельно допустимыми значениями в соответствии с EH 482 [6] заданный нижний предел диапазона измерений для определяемого металла или металлоида L_{low}, в микрограммах, при их концентрациях, равных 0,1 предельно допустимого значения, вычисляют по формуле

$$L_{low} = 0{,}1 L_V q_v t_{min}, \quad (2)$$

где L_V — предельно допустимая массовая концентрация металла или металлоида, мг/м^3;

q_v — рассчитанный расход для используемого устройства для отбора проб, л/мин;

t_{min} — минимальное время отбора проб, мин.

Затем путем деления заданного нижнего предела диапазона измерений, в микрограммах, на объем анализируемого раствора, в миллилитрах, вычисляют заданный предел количественного определения, в миллиграммах на литр.

Если минимальное время отбора проб вычисляют по формуле, приведенной в 8.1.4 ИСО 15202-1, то количество каждого определяемого металла или металлоида на фильтре должно превышать нижний предел диапазона измерений при условии, что во время отбора проб содержание этого металла или металлоида в воздухе превышало значение, соответствующее 0,1 предельно допустимого значения.

Для других целей измерения может потребоваться количественное определение при массовой концентрации менее 0,1 предельно допустимого значения, в таком случае в формулу (2) подставляют соответствующее более низкое значение.

8.1.3 Значимость спектральных помех

Рассматривают значимость любой известной спектральной помехи с учетом цели измерений.

Для каждой потенциально пригодной аналитической линии обращаются к опубликованным материалам и (или) прошлому опыту (см. 8.1.6) и рассматривают взаимосвязь между интенсивностью помех и

относительными предельными значениями для мешающих элементов и определяемых металлов и металлоидов.

Пример — При выполнении измерений в целях проверки соответствия предельно допустимым значениям мешающий элемент, массовая концентрация которого превышает предельно допустимое значение в 10 раз, вызовет положительное смещение, составляющее более 0,1 предельно допустимого значения массовой концентрации аналита при условии

$$10\,\frac{L_{V,i}}{L_{V,a}}\cdot\frac{\rho_a}{10000} > 0{,}1, \qquad (3)$$

где $L_{V,i}$ ***— предельно допустимая массовая концентрация мешающего вещества, мг/м^3;***

$L_{V,a}$ ***— предельно допустимая массовая концентрация аналита, мг/м^3;***

ρ_a ***— кажущаяся массовая концентрация аналита, мг/л, при массовой концентрации мешающего вещества 10000 мг/л.***

Если сумма положительных смещений по всем потенциальным мешающим элементам составляет более 0,1 предельно допустимого значения для аналита при содержании каждого мешающего элемента в концентрации, превышающей предельно допустимое значение в 10 раз, то выбирают другую аналитическую линию или вводят поправки на межэлементное влияние (см. 8.1.8).

Примечания

1 Обычно при измерениях в целях проверки соответствия предельно допустимым значениям поправку на межэлементное влияние не вводят.

2 Для других целей измерения может потребоваться количественное определение при массовых концентрациях менее 0,1 предельно допустимого значения, в таком случае в формулу (3) подставляют соответствующее более низкое значение.

3 По возможности избегают поправки на межэлементное влияние путем выбора для анализа другой длины волны, на которой измерение полностью свободно от мешающих влияний или подвержено им в меньшей степени.

8.1.4 Осевое или радиальное наблюдение плазмы

С учетом цели измерений (см. примечание) выбирают спектрометр с осевым или радиальным способом наблюдения плазмы или спектрометр, предназначенный как для осевого, так и для радиального наблюдения плазмы (спектрометр с двойным проецированием). Возможно, что для проведения измерений на одних длинах волн более подходит осевое наблюдение плазмы, а на других — радиальное.

Примечание — Осевое наблюдение плазмы может потребоваться для получения заданных пределов количественного определения (см. 8.1.2), но при этом измерение более восприимчиво к влиянию спектральных помех, чем при радиальном наблюдении.

8.1.5 Система ввода проб

Систему ввода проб выбирают с учетом заданного уровня чувствительности и природы матрицы анализируемого раствора. В большинстве случаев подходящей считают стандартную систему ввода проб, предоставляемую изготовителем спектрометра.

Примечания

1 Если спектрально чистые анализируемые растворы содержат фтористоводородную кислоту, то необходимо использовать коррозионно-стойкую систему ввода проб.

2 Ультразвуковые распылители обеспечивают большую чувствительность по сравнению с традиционными пневматическими распылителями, такими как распылители с перекрестным потоком и распылители концентрического типа. Однако они не являются стойкими к коррозии под действием фтористоводородной кислоты и обычно требуют большего времени промывки, чем традиционные системы ввода проб. Тем не менее, выгодным может быть использование ультразвуковых распылителей в случае низких пределов количественного определения, например при определении металлов или металлоидов с особенно низким предельно допустимым значением и (или) при коротком времени отбора проб.

3 Приставка для генерации гидридов (для таких элементов, как мышьяк, сурьма, селен, теллур и т.п.) и холодного пара (для ртути) обеспечивает более низкие пределы количественного определения, чем при использовании других методик ввода проб; однако в настоящем стандарте не рассмотрены эти приставки.

8.1.6 Длины волн аналитических линий

8.1.6.1 Выбирают одну или несколько линий испускания для измерения массовой концентрации каждого определяемого металла или металлоида. Учитывают диапазон длин волн используемого спектрометра, уровни содержания элементов, эквивалентные фоновому излучению для них, требуемый предел количественного определения (см. 8.1.2) и значимые спектральные помехи с учетом цели измерений (см. 8.1.3). Обычно предпочтителен выбор линий спектра с большей интенсивностью. Однако

избегают использования линий, на которых проявляется прямое наложение спектральных линий или наблюдается сложное изменение фона, вызванное наложением нескольких интенсивных, близко расположенных эмиссионных линий. Для выявления любых проблем, не учтенных при разработке методики, рекомендуется, по возможности, использовать более одной линии для каждого аналита.

Примечания

1 При применении спектрометров с монохроматором пользователи могут свободно выбрать любую область спектра от ультрафиолетового (УФ) до видимого. При этом по таблицам спектральных линий (см. [11]) пользователи могут выбрать любую подходящую длину волны, свободную от мешающего влияния. При применении спектрометров с дифракционной решеткой типа Эшелле и (или) полупроводниковыми детекторами также возможен выбор из большого числа линий. Однако при применении спектрометров с полихроматором возможен выбор только линий, доступных исходя из конфигурации конкретного используемого спектрометра.

2 При наличии прямого спектрального перекрывания и невозможности использования другой линии испускания для определения металла или металлоида возможно введение поправки на межэлементное влияние (см. 8.1.8).

8.1.6.2 Если измерения выполняют с использованием более одной аналитической линии аналита, то при этом решают, как представить результаты измерений в протоколе.

При составлении протокола анализа учитывают следующее: при выборе для анализа двух аналитических линий приводят среднее из двух результатов измерений; при выборе для анализа трех аналитических линий приводят среднее из двух наиболее близких друг к другу результатов измерений; при выборе для анализа четырех аналитических линий приводят среднее из трех наиболее близких друг к другу результатов измерений.

8.1.7 Поправка на фон

Проводят сканирование каждой из предполагаемых аналитических линий при распылении градуировочного холостого раствора, градуировочного раствора и типичного анализируемого раствора пробы в плазму. Изучают полученные контуры линий и выбирают точки, в которых будут проведены измерения для введения поправки на фон. Выполняют измерения в одной точке для введения поправки на простое смещение фона, т.е. смещение интенсивности фона, которое практически постоянно в заданном диапазоне, например на расстоянии 0,5 нм, по обе стороны от линии испускания аналита. Для введения поправки на смещение фона, имеющего наклон, измерения выполняют в двух точках.

Примечания

1 При использовании спектрометров различных типов применяют различные способы измерения уровня фона для введения поправки. При использовании спектрометров с монохроматором и большинства спектрометров с полихроматором сначала регистрируют интенсивность спектральной линии аналита и затем регистрируют интенсивность фона. Однако при использовании спектрометров с полупроводниковыми детекторами происходит одновременная регистрация сигналов фона и аналитической линии. Поэтому при использовании подобных приборов можно одновременно вводить поправку на фон, что является предпочтительным, так как при этом для всего измерения исключаются шумы, обусловленные системой ввода проб. Более того, одновременные измерения менее продолжительные, так как не требуется дополнительного времени для проведения измерений вне спектральной линии аналита.

2 Программное обеспечение для некоторых АЭС ИСП спектрометров предусматривает применение принципов хемометрии для автоматического выбора параметров, таких как выбор точек введения поправки на фон, а также для осуществления программируемой оптимизации без вмешательства пользователя.

8.1.8 Поправка на межэлементное влияние

8.1.8.1 Если на выбранную(ые) для определения металла или металлоида аналитическую(ие) линию(и) накладываются спектральные помехи или наблюдается сложное изменение фона, то рассматривают необходимость введения поправки на межэлементное влияние (см. 8.1.3). Если она необходима, то вычисляют и применяют поправочные коэффициенты для учета мешающего влияния (см. примечание 1). В качестве альтернативы, если установлено необходимое программное обеспечение, для введения поправки на межэлементное влияние можно использовать принципы хемометрии (см. примечание 2).

Примечания

1 Поправочные коэффициенты для учета межэлементного влияния можно вычислить на основе кажущихся концентраций аналита, полученных при анализе индивидуальных спектрально чистых контрольных растворов, содержащих каждое мешающее вещество в высокой концентрации (например, 10000 мг/л). Поправочные коэффициенты для учета мешающего влияния могут быть также вычислены и применены автоматически с использованием программного обеспечения для обработки данных, установленного на некоторых спектрометрах, если градуировочные растворы содержат элемент и мешающие элементы в различных массовых концентрациях.

2 При использовании принципов хемометрии для разделения спектров аналита и мешающих веществ применяют различные математические модели.

8.1.8.2 При введении поправки на межэлементное влияние приготовляют растворы для проверки помех для каждого мешающего элемента (6.8) и анализируют их при каждой записи спектра (см. 8.3.3.4).

8.1.9 Условия создания плазмы

8.1.9.1 Плазма, вспомогательный поток газа и поток газа в распылителе

Обычно используют потоки газа, рекомендуемые изготовителем спектрометра, поскольку в большинстве случаев это обеспечивает режим работы, наиболее подходящий для многоэлементного анализа. При необходимости можно оптимизировать поток газа в распылителе для конкретного применения.

Примечание — Расход аргона в распылителе может стать решающим фактором, так как он в значительной степени определяет время удерживания аналита в плазме. Чем больше время удерживания, тем дольше элемент необходимо атомизировать, ионизировать и переводить его атомы в возбужденное состояние. В случае элементов, дающих при испускании интенсивные линии ионов и имеющих высокий потенциал ионизации (т.е. требующих больше энергии для ионизации), требуется большее время удерживания. Поэтому меньший расход аргона в распылителе можно использовать для получения большей чувствительности для подобных элементов при условии, что при снижении расхода эффективность распылителя ухудшается незначительно. При слабом потоке элемент проходит через плазму с меньшей скоростью, в этом случае атомы больше времени находятся в высокотемпературной области плазмы, где они ионизируются и переходят в возбужденное состояние. С другой стороны, для легкоионизируемых элементов, таких как натрий, дающих интенсивные линии атомов, больший расход аргона можно использовать для того, чтобы атомы не были ионизированы до перехода в возбужденное состояние.

8.1.9.2 Мощность радиочастотного поля

При обычных условиях используют мощность радиочастотного (РЧ) поля, рекомендуемую изготовителем спектрометра, поскольку в большинстве случаев это обеспечивает рабочие условия, наиболее подходящие для многоэлементного анализа. При необходимости можно оптимизировать мощность РЧ поля для конкретного применения.

Примечание — Мощность РЧ поля, а также расход аргона в распылителе подбирают в соответствии с аналитической задачей. Чем больше мощность поля, применяемого для связывания, тем горячее становится плазма. В случае элементов, требующих больше энергии для ионизации и перевода в возбужденное состояние, использование большей мощности обеспечивает большую чувствительность. Для элементов, которые легко переходят в возбужденное состояние, таких как натрий, использование меньшей мощности повышает чувствительность.

8.1.9.3 Высота наблюдения (только для радиального наблюдения)

Обычно используют высоту наблюдения, рекомендуемую изготовителем спектрометра, поскольку в большинстве случаев это обеспечивает рабочие условия, наиболее подходящие для многоэлементного анализа. При необходимости можно оптимизировать высоту наблюдения для конкретного применения.

Примечания

1 Высоту наблюдения можно оптимизировать для линии или линий испускания выбранного аналита. Это возможно потому, что разные области ИСП характеризуются различной температурой, а для каждой аналитической линии существует оптимальная температура, при которой испускание наиболее интенсивно.

2 Поскольку изменение мощности РЧ тока и (или) расхода аргона в распылителе часто используют с той же аналитической целью, что и изменение высоты наблюдения, в некоторых недорогих ИСП спектрометрах не предусмотрена настройка высоты наблюдения.

8.1.10 Рабочие характеристики спектрометра

Обращаются к руководству по эксплуатации спектрометра и в зависимости от его типа и марки определяют оптимальную настройку для основных рабочих характеристик.

Может потребоваться оптимизация некоторых рабочих характеристик спектрометра, таких как напряжение на фотоэлектронном умножителе (ФЭУ), время интегрирования, число интегрирований, *x-y* центрирование или настройка высоты горелки.

8.1.11 Параметры ввода проб

8.1.11.1 Используют значение расхода при вводе проб, рекомендованное в руководстве по эксплуатации распылителя, или оптимизируют режим работы распылителя для достижения соответствующего соотношения между интенсивностью сигнала и скоростью ввода проб.

8.1.11.2 Определяют подходящее время промывки, расход при промывке и время задержки считывания. Проводят испытания для подтверждения отсутствия значительных эффектов памяти.

8.1.12 Градуировочные растворы

8.1.12.1 Совпадение матриц

Решают, в какой степени должны совпадать матрицы градуировочных и анализируемых растворов. Если не используют внутренний стандарт (см. 8.1.13), то матрицы градуировочных растворов должны совпадать с матрицами анализируемых растворов, но по возможности избегают приготовления градуировочных растворов с использованием фтористоводородной кислоты (см. предупреждение 6.3.5). Даже в случае применения внутреннего стандарта матрицы растворов должны совпадать.

Если анализируемые растворы, приготовленные в соответствии с ИСО 15202-2, содержат фтористоводородную кислоту, то при приготовлении градуировочных растворов ее обычно заменяют азотной кислотой той же концентрации. За исключением одного или двух случаев (см. 6.6.2, абзац 3), это незначительно повлияет на результаты измерений, обеспечит бóльшую безопасность и позволит приготовлять градуировочные растворы в мерной стеклянной посуде.

8.1.12.2 Диапазон градуировки

Линейный динамический диапазон измерений для каждой выбранной аналитической линии (см. 8.1.6) определяют экспериментальным путем в установленных рабочих условиях (8.1.1 — 8.1.11). Затем выбирают диапазон значений массовой концентрации аналита, для которого необходимо приготовить градуировочные растворы (см. 6.6.2).

Необходимо учитывать использование двух и более аналитических линий для одного (конкретного) аналита при выборе диапазона значений массовой концентрации.

8.1.13 Использование внутреннего стандарта(ов)

8.1.13.1 Определяют необходимость использования внутреннего стандарта или стандартов для введения поправки на неспектральные помехи (например, транспортные помехи и помехи при возбуждении) или для улучшения прецизионности. При этом учитывают следующие требования.

a) Один внутренний стандарт может быть использован для введения поправки на транспортные помехи, обусловленные несовпадением матриц градуировочных и анализируемых растворов, а также на изменение эффективности распылителя во время анализа.

b) Внутренние стандарты могут быть также использованы для введения поправки на помехи при возбуждении, обусловленные несовпадением матриц градуировочных и анализируемых растворов, а также на изменения свойств плазмы, которые могут произойти во время анализа в результате колебания мощности поля и (или) расхода газа. Однако при использовании нескольких внутренних стандартов необходимо тщательно выбирать длины волн, на которых их измеряют, чтобы характеристики линий испускания аналита наиболее точно совпадали с характеристиками линий испускания внутреннего стандарта.

c) Использование внутреннего стандарта может также улучшить прецизионность анализа для спектрометров одновременного типа путем снижения влияния шумов, связанных с вводом пробы. Однако для некоторых спектрометров с полупроводниковыми детекторами время интегрирования изменяется в зависимости от интенсивности испускания, и для этих устройств прецизионность может быть, вероятно, улучшена, только если линии испускания аналита и внутреннего стандарта имеют близкую интенсивность.

d) Обычно предпочтительнее подобрать совпадающие матрицы градуировочных и анализируемых растворов (см. 8.1.12.1), чем надеяться на использование внутреннего стандарта для введения поправки на транспортные помехи и помехи при возбуждении, обусловленные несовпадением матриц растворов.

8.1.13.2 Тщательно выбирают линии испускания внутреннего стандарта, чтобы обеспечить их пригодность для цели измерений (см. 8.1.13.1) и соответствующую чувствительность. Необходимо убедиться в том, что элементы, используемые в качестве внутренних стандартов, не присутствуют в анализируемых растворах, а исходные стандартные растворы с одним элементом, необходимые для введения внутренних стандартов (6.7), химически совместимы с матрицей анализируемого раствора (т. е. не приводят к выпадению осадка).

8.2 Проверка характеристик спектрометра

8.2.1 Внешний осмотр

Перед началом работы проводят регулярный внешний осмотр спектрометра и вспомогательных устройств. При этом следуют руководству по эксплуатации.

Более подробные рекомендации приведены в приложении А.

8.2.2 Контроль рабочих характеристик и диагностика неисправностей

Следует ежедневно проводить проверку характеристик ИСП спектрометра для подтверждения правильности его функционирования. Если есть подозрения, что спектрометр функционирует неправильно, то проводят более тщательную диагностику неисправностей. При этом следуют руководству по эксплуатации.

Более подробные рекомендации приведены в приложении В.

Исчерпывающие эксплуатационные проверки (процедуры контроля качества и идентификации неисправностей (QUID[1)]) эмиссионных спектрометров с ИСП) описаны в различных источниках, например [12]. Они могут быть использованы как дополнение к эксплуатационным проверкам и диагностике неисправностей, рекомендованных изготовителем спектрометра.

Краткое описание QUID приведено в приложении С.

8.3 Рутинный анализ

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — При работе с концентрированными или разбавленными кислотами следует использовать соответствующие средства индивидуальной защиты (в том числе подходящие перчатки, защитную маску или очки и т.п.). См. предупреждение 6.3.

8.3.1 Добавление внутренних стандартов

При использовании внутренних стандартов или стандарта (см. 8.1.13) его добавляют во все подлежащие количественному анализу растворы (так, чтобы концентрация внутреннего стандарта была в них одинаковой), т.е. в градуировочные растворы, холостые анализируемые растворы, анализируемые растворы проб, растворы для проверки помех и растворы для контроля качества.

Внутренние стандарты могут быть добавлены путем введения с помощью пипетки известного объема исходного стандартного раствора с одним элементом (6.7) в каждый подлежащий количественному определению раствор известного объема, например 100 мкл исходного стандартного раствора одного элемента в 10 мл каждого раствора. Возможно смешивание подлежащего количественному определению раствора и раствора, содержащего внутренний стандарт(ы) во время ввода пробы с использованием двухканального перистальтического насоса, тройника и смесителя в форме змеевика. Для этого необходимо приготовить раствор внутреннего стандарта подходящей концентрации путем разбавления исходного стандартного раствора с одним элементом (6.7) с соответствующим коэффициентом разбавления.

8.3.2 Настройка спектрометра

ИСП спектрометр (7.4) настраивают, следуя рекомендациям изготовителя и в соответствии с методикой, изложенной в 8.1. Перед началом работы спектрометр должен прогреться в течение установленного времени. Обычно время прогрева, рекомендуемое изготовителями спектрометров, составляет 30—60 мин. Во время прогрева спектрометра рекомендуется вводить градуировочный холостой раствор в плазму, так как в противном случае свойства плазмы во время анализа будут другими.

8.3.3 Анализ

8.3.3.1 Вводят градуировочные растворы (6.6.2) в плазму в порядке увеличения их концентрации и измеряют интенсивность излучения для каждого раствора. На компьютере, подсоединенном к спектрометру, получают градуировочную функцию для определяемых металлов и металлоидов предпочтительно методом линейного регрессионного анализа. Рекомендуется вычитать интенсивность излучения по градуировочному холостому раствору из интенсивностей излучения по другим градуировочным растворам, при этом градуировочная функция должна быть привязана к началу координат. Градуировку повторяют, если коэффициент корреляции R^2 хотя бы по одному определяемому металлу или металлоиду составляет менее 0,999.

Если $R^2 < 0{,}999$, то можно удалить ошибочную градуировочную точку и повторно обработать данные для получения приемлемой градуировочной функции, но с учетом минимально допустимого числа градуировочных растворов, установленного в 6.6.2.

8.3.3.2 Вводят холостой раствор и анализируемые растворы пробы (приготовленные в соответствии с ИСО 15202-2) в плазму и измеряют интенсивность излучения для каждого раствора. Для определения массовой концентрации определяемых металлов и металлоидов используют полученную градуировочную функцию (8.3.3.1).

8.3.3.3 Анализируют градуировочный холостой раствор и градуировочный раствор, значение массовой концентрации которого соответствует середине диапазона измерений, после первичной градуировки и каждый раз после анализа как минимум 20 растворов. Если полученное при анализе значение массовой концентрации определяемого металла или металлоида в градуировочном холостом растворе более чем в три раза превышает предел обнаружения спектрометра (оцененный в 8.4.1) или если значение концентрации определяемого металла или металлоида при проверке градуировки изменилось более чем на $\pm$ 5 %, то проводят любое из указанных ниже корректирующих действий: или используют программное обеспечение спектрометра для введения поправки на изменение чувствительности (средства корректировки угла наклона), или приостанавливают анализ и повторно градуируют спектрометр.

[1)] QUID — Quality Control and Identification of Malfunctions.

В любом случае повторно анализируют растворы, которые были анализированы в период изменения чувствительности, или, если это невозможно, повторно обрабатывают данные с учетом изменения чувствительности.

8.3.3.4 Если методика предусматривает введение поправки на межэлементное влияние (см. 8.1.8), то анализируют растворы для проверки мешающего влияния (6.8) для подтверждения того, что введение этой поправки эффективно для каждой аналитической линии. При этом используют критерии приемлемости, приведенные в 8.1.3, т.е. кажущаяся массовая концентрация аналита должна совпадать с массовой концентрацией аналита в воздухе, не превышающей 0,1 относительного предельно допустимого значения.

8.3.3.5 Анализируют растворы чистых реактивов и лабораторные холостые растворы в соответствии с 8.5.1.1, а также растворы для контроля качества в соответствии с 8.5.2.1, а полученные результаты используют для контроля характеристик метода в соответствии с 8.5.1.2 и 8.5.2.2.

8.3.3.6 Рассматривают относительное стандартное отклонение каждого результата измерения. Если стандартное отклонение результата измерения значительно выше ожидаемого значения с учетом измеряемой массовой концентрации, то повторяют анализ соответствующего раствора.

Примечание — Если значение массовой концентрации металла или металлоида значительно превышает предел количественного определения, можно с достаточным обоснованием ожидать, что относительное стандартное отклонение будет менее 1 %.

8.3.3.7 Если массовая концентрация любых определяемых металлов и металлоидов в растворе пробы превышает верхний предел линейного диапазона, то раствор разбавляют с соответствующим коэффициентом разбавления, соблюдая, при необходимости, совпадение матриц, и повторяют анализ. Записывают коэффициент разбавления. Также возможно использование другой подходящей аналитической линии.

8.4 Оценка пределов обнаружения и количественного определения

8.4.1 Оценка предела обнаружения спектрометра

8.4.1.1 Оценивают предел обнаружения спектрометра для каждого определяемого металла или металлоида в условиях проведения анализа в соответствии с процедурой по 8.4.1.2 и 8.4.1.3 и повторяют эти действия при любых изменениях этих условий.

Примечание — Предел обнаружения спектрометра используют для идентификации изменений его характеристик, но он не является пределом обнаружения метода (см. [12]). Предел обнаружения спектрометра чаще всего ниже, чем предел обнаружения метода, поскольку в нем учитывают только изменчивость индивидуальных показаний спектрометра, при измерениях, выполненных для одного раствора, не учитывают вклады в изменчивость, обусловленные матрицей или пробой.

8.4.1.2 Приготовляют анализируемый раствор с массовыми концентрациями определяемых металлов или металлоидов, близкими к ожидаемым пределам обнаружения их спектрометром, путем разбавления рабочего стандартного раствора(ов) (6.6.1) или исходных стандартных растворов (6.5) с соответствующим коэффициентом разбавления. Следуют той же процедуре (см. 6.6.2), что и при приготовлении градуировочных растворов.

8.4.1.3 Проводят не менее десяти измерений анализируемого раствора (8.4.1.2), следующих одно за другим, и определяют предел обнаружения спектрометра для каждого определяемого металла или металлоида, равный утроенному стандартному отклонению среднего значения массовой концентрации аналита в пробе.

Альтернативная процедура оценки инструментального предела обнаружения спектрометра может включать в себя анализ градуировочного холостого раствора, обогащенного определяемыми металлами и металлоидами до массовых концентраций, находящихся в области предполагаемого значения предела обнаружения спектрометра (см. [13]).

8.4.2 Оценка пределов обнаружения и количественного определения метода

8.4.2.1 Оценивают предел обнаружения метода и предел количественного определения для каждого определяемого металла или металлоида в условиях проведения анализа в соответствии с процедурой, установленной в 8.4.2.2 и 8.4.2.3, и повторяют действия при значительном изменении условий проведения анализа.

8.4.2.2 Приготовляют не менее десяти лабораторных холостых растворов на основе чистых фильтров того же типа, что и фильтры, используемые для отбора проб по ИСО 15202-1. Следуют процедуре разбавления пробы, используемой для приготовления растворов анализируемых проб, приведенной в ИСО 15202-2.

8.4.2.3 Проводят измерения интенсивности эмиссии анализируемых растворов (8.4.2.2) и для каждого определяемого металла или металлоида определяют предел обнаружения метода, равный

утроенному стандартному отклонению среднего значения массовой концентрации аналита в пробе, и предел количественного определения, равный десятикратному стандартному отклонению среднего значения массовой концентрации аналита в пробе.

8.5 Контроль качества

8.5.1 Чистые реактивы и холостые лабораторные пробы

8.5.1.1 Выполняют в отношении холостых реактивов (см. 3.2.7) и холостых лабораторных проб (см. 3.2.5) все процедуры подготовки и анализа проб, установленные в ИСО 15202-2 и в настоящем стандарте. Приготовляют и анализируют растворы холостых реактивов и холостых лабораторных проб как минимум по одному для партии фильтров и реактивов или как минимум по одному на каждые 20 проб.

8.5.1.2 Если результаты измерений для чистых реактивов и (или) холостых лабораторных проб значительно выше ожидаемых, основанных на прошлом опыте, то выясняют, могут ли быть внесены загрязняющие вещества в процессе лабораторной деятельности и (или) привнесены с фильтров, используемых для отбора проб, и предпринимают соответствующие корректирующие действия по предотвращению внесения загрязняющих веществ.

8.5.2 Растворы для контроля качества

8.5.2.1 Для оценки точности метода для серии проб, выраженной через отношение извлеченного количества к истинному значению количества введенного анализируемого элемента, в процентах, выполняют все процедуры подготовки и анализа проб, установленные в ИСО 15202-2 и в настоящем стандарте, в отношении проб с введенными анализируемыми элементами и дублирующих проб с введенными анализируемыми элементами. Пробы с введенными анализируемыми элементами и дублирующие пробы с введенными анализируемыми элементами состоят из фильтров, на которые были введены определяемые металлы и металлоиды в известных количествах. (Это может быть выполнено путем введения рабочих стандартных растворов известных объемов в количествах, соответствующих линейному динамическому диапазону спектрометра. Используемый рабочий стандартный раствор должен быть приготовлен из исходных стандартных растворов, полученных от другого изготовителя, чем растворы, используемые для приготовления градуировочных растворов). Приготовляют и анализируют растворы для контроля качества как минимум по одному для партии фильтров и реактивов или как минимум по одному на каждые 20 проб.

8.5.2.2 Контролируют эффективность метода путем построения контрольных карт для относительных извлечений, в процентах, и для относительных разностей между пробами с введенными анализируемыми элементами и дублирующими пробами с введенными анализируемыми элементами, в процентах. Если результаты контроля качества показывают, что характеристики метода выходят за пределы контрольного диапазона, то исследуют возможные причины этого, предпринимают соответствующие корректирующие действия и, при необходимости, повторяют анализ. Общее руководство по применению контрольных карт см. [14].

8.5.3 Стандартные образцы

Для подтверждения того, что аналитическое извлечение, в процентах, по отношению к сертифицированному значению является удовлетворительным, по возможности анализируют стандартные образцы для определяемых металлов и металлоидов перед рутинным анализом.

8.5.4 Внешняя оценка качества

Если лаборатории проводят анализ воздуха на содержание металлов и металлоидов регулярно, то рекомендуется, чтобы они принимали участие в соответствующих программах внешней оценки качества или проверках квалификации.

8.6 Неопределенность измерения

Настоятельно рекомендуется, чтобы лаборатории оценивали и представляли неопределенность своих измерений в соответствии с GUM [8]. Первым этапом является построение диаграммы причинно-следственной связи [15] для идентификации отдельных источников случайной и систематической погрешностей метода. Затем эти составляющие оценивают и (или) определяют экспериментальным путем и включают в бюджет неопределенности. На конечном этапе суммарную неопределенность умножают на соответствующий коэффициент охвата и получают расширенную неопределенность. Рекомендуется использовать коэффициент охвата, равный двум, что соответствует уровню доверительной вероятности вычисленного значения приблизительно 95 %.

Примечания

1 Примеры применения анализа причинно-следственной связи для аналитических методов приведены в [16] и [17].

2 Погрешности, обусловленные различными факторами и вносящие вклад в случайную составляющую изменчивости метода, обычно должны быть учтены в прецизионности измерений, которую можно определить по данным контроля качества. При допущении прямоугольного распределения вероятностей погрешность измерений,

обусловленная дрейфом спектрометра, может быть оценена путем деления значения дрейфа, допустимого до повторной градуировки спектрометра (см. 8.3.3.3), на $\sqrt{3}$.

3 Систематическая погрешность измерений включает в себя, например, составляющие, связанные с данной методикой извлечения, аналитическим извлечением, приготовлением стандартных рабочих растворов, разбавлением анализируемых растворов и т.п.

9 Представление результатов измерений

9.1 Если для какого-либо аналита измерения проводят на двух или более аналитических линиях, то для получения результата измерения по каждому определяемому металлу и металлоиду результаты отдельных измерений обрабатывают в соответствии с 8.1.6.2.

9.2 Вычисляют среднюю массовую концентрацию каждого определяемого металла и металлоида в холостых растворах.

9.3 Массовую концентрацию каждого металла или металлоида в воздухе при атмосферных условиях $\rho_М$, в миллиграммах на кубический метр, вычисляют по формуле

$$\rho_М = \frac{(\rho_{М,1} V_1 F) - (\rho_{М,0} V_0)}{V}, \quad (4)$$

где $\rho_{М,1}$ — массовая концентрация металла или металлоида в анализируемом растворе пробы, мг/л;

V_1 — объем анализируемого раствора пробы, мл;

F — коэффициент разбавления, используемый в 8.3.3.7 (F = 1, при отсутствии разбавления);

$\rho_{М,0}$ — средняя массовая концентрация металла или металлоида в холостом полевом растворе пробы, мг/л;

V_0 — объем холостых полевых растворов, мл;

V — объем пробы воздуха (см. 8.4.3 ИСО 15202-1), л.

9.4 При необходимости приведения массовой концентрации металлов и металлоидов, содержащихся в воздухе, к стандартным условиям (см. 8.1.3.1 ИСО 15202-1) рассчитывают средние атмосферные температуру и давление путем усреднения результатов измерений, полученных в начале и конце периода отбора проб, и по формуле (D.1) вводят поправку на температуру и давление в значения массовой концентрации металлов и металлоидов в воздухе, вычисленные в соответствии с 9.3.

10 Эффективность метода

10.1 Пределы обнаружения и количественного определения метода

Пределы обнаружения и количественного определения метода зависят от ряда факторов, в том числе методики подготовки проб, выбранной аналитической линии, используемого спектрометра и его рабочих характеристик, а также изменчивости холостой пробы. При аттестации данного метода пределы обнаружения и количественного определения были оценены путем приготовления холостых растворов на основе мембранных фильтров из смешанных эфиров целлюлозы с применением методики растворения в установке микроволнового разложения, описанной в ИСО 15202-2, приложение G, и анализа методом, приведенным в настоящем стандарте. Значения пределов обнаружения и количественного определения метода, которые могут быть достигнуты для выбранных металлов и металлоидов (см. 10.4, примечание 2), в микрограммах на литр раствора, приведены в качестве примера в таблице 2.

Важно оценивать пределы обнаружения и количественного определения метода в условиях применения в соответствии с требованиями, приведенными в 8.4.

Таблица 2 — Значения пределов обнаружения и количественного определения метода, которые могут быть достигнуты

Аналит	Длина волны, нм	Тип наблюдения плазмы	Предел обнаружения, мкг/л	Предел количественного определения, мкг/л
Сурьма	206,836	Аксиальное	13	43
Мышьяк	193,696		19	62
Бериллий	313,042	Радиальное	0,3	0,9
Кадмий	228,802	Аксиальное	2,8	9,5

Окончание таблицы 2

Аналит	Длина волны, нм	Тип наблюдения плазмы	Предел обнаружения, мкг/л	Предел количественного определения, мкг/л
Хром	267,716	Радиальное	3,3	11
Кобальт	228,616	Аксиальное	2,3	7,7
Медь	324,752	Радиальное	15	50
Индий	230,606	Аксиальное	10	33
Железо	259,939	Радиальное	14	46
Свинец	220,353	Аксиальное	10	33
Марганец	257,610	Радиальное	1,0	3,1
Никель	221,648		10	34
Селен	196,026	Аксиальное	17	55
Теллур	214,281		28	94
Олово	189,927	Радиальное	63	210
Ванадий	309,310		1,2	4,2
Иттрий	371,029		0,6	2,1
Цинк	206,200		15	51

10.2 Верхний предел диапазона измерений

Верхний предел диапазона измерений определяется линейным участком динамического диапазона спектрометра при условиях проведения анализа, установленных в 8.1.

10.3 Смещение и прецизионность

10.3.1 Смещение для аналитической процедуры

Методики растворения проб, приведенные в ИСО 15202-2, считаются высокоэффективными для большинства целей измерений, т.е. ожидается, что смещение аналитического метода незначительно. Однако эти методики будут эффективны не во всех случаях. Среднее аналитическое извлечение для методик выполнения измерений содержания металлов и металлоидов в частицах твердого аэрозоля должно быть не менее 90 % в соответствии с ЕН 13890 [10]. Следовательно, если есть сомнение, удовлетворяет ли выбранная методика растворения пробы этому требованию при конкретном применении, то в соответствии с ИСО 15202-2 необходимо определить эффективность методики и, если аналитическое извлечение составит менее 90 %, рассмотреть возможность применения другой методики растворения пробы. По этой причине ожидается, что аналитическое смещение аналитической процедуры никогда не превысит 10 %.

10.3.2 Прецизионность аналитической процедуры

Составляющая коэффициента вариации CV[1)] метода, обусловленная аналитической изменчивостью, CV(analysis)[2)], зависит от ряда факторов, таких как выбранная аналитическая линия, используемая для анализа аппаратура и рабочие характеристики спектрометра. Для выбранных металлов и металлоидов были проведены лабораторные эксперименты [18] с целью получить числовые оценки показателя CV(analysis). Анализируемые растворы с различными массовыми концентрациями аналита, кратными пределу обнаружения метода, были приготовлены путем введения на фильтры соответствующих количеств определяемых металлов и металлоидов с последующим растворением фильтров в установке микроволнового разложения в закрытых сосудах по методике, описанной в ИСО 15202-2, приложение G. Растворы затем были проанализированы методом, приведенным в настоящем стандарте. Было обнаружено [18], что CV(analysis) обычно составляет от 2 % до 5 % при массовой концентрации металлов и металлоидов, превышающей предел обнаружения метода более чем в десять раз.

[1)] CV — variance coefficient.

[2)] CV(analysis) — variance coefficient that arises from analytical variability.

10.4 Полная неопределенность методов отбора и анализа проб

В результате лабораторных экспериментов [18] было продемонстрировано, что методика выполнения измерений (установленная во всех трех частях ИСО 15202) соответствует общим требованиям, установленным в ЕН 482 [6], в части расширенной неопределенности измерений, проводимых для сопоставления с предельно допустимыми значениями (см. примечание 1). В ходе экспериментов, проведенных в соответствии с ЕН 13890 [10], рассматривали только некоторые металлы и металлоиды (см. примечание 2) и оценивали методику выполнения измерений на пробах, приготовленных в установке микроволнового разложения в закрытых сосудах по методике, установленной в ИСО 15202-2, приложение G.

При измерениях, проведенных в целях сопоставления результатов измерений с предельно допустимыми значениями, усредненными за 8 ч, установленными в Соединенном Королевстве Великобритании и Северной Ирландии [19], было подтверждено, что методика соответствует требованиям ЕН 482 [6] для всех выбранных металлов и металлоидов, за исключением теллура, при отборе проб с типичным расходом 2 л/мин и времени отбора проб от 30 мин до 8 ч. Для теллура минимальное время отбора проб составило не менее 2 ч, для того чтобы было обеспечено соответствие требованиям ЕН 482 [6] к расширенной неопределенности. При сопоставлении результатов измерений с предельно допустимыми уровнями краткосрочного воздействия за 15 мин, установленными в Соединенном Королевстве Великобритании и Северной Ирландии [19], было подтверждено, что методика соответствует требованиям ЕН 482 [6] к расширенной неопределенности для всех выбранных металлов и металлоидов с предельно допустимыми уровнями краткосрочного воздействия при отборе проб с типичным расходом 2 л/мин.

Примечания

1 Европейский комитет по стандартизации (CEN[1)]) установил общие требования к эффективности методик выполнения измерений химических веществ в воздухе рабочей зоны в ЕН 482 [6]. Допустимые пределы для расширенной неопределенности были установлены для ряда измерительных задач, и их следует рассматривать как руководство для целей настоящего стандарта. Требования CEN менее строгие для проведения скриннинговых измерений, чем для измерений в целях сопоставления с предельно допустимыми значениями; они также менее строгие для измерений в целях сопоставления с предельно допустимыми значениями в диапазоне от 0,1 до 0,5 предельно допустимого уровня воздействия (расширенная неопределенность менее 50 %), чем для измерений в диапазоне от 0,5 до 2,0 предельно допустимого уровня воздействия (расширенная неопределенность менее 30 %).

2 К металлам и металлоидам, для которых были проведены эксперименты по оценке характеристик метода, относятся As, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Pb, Se, Sb, Sn, Te, V, Y, Zn.

10.5 Спектральные помехи

В ходе аттестации данного метода [18] была рассмотрена значимость потенциальных спектральных помех в соответствии с 8.1.3. Не было обнаружено необходимости введения поправок на спектральные помехи при измерениях на любой из выбранных длинах волн аналитических линий (см. таблицу 2). Однако важно определить необходимость введения поправки на спектральные помехи в условиях применения в соответствии с инструкциями 8.1.8.

11 Протокол измерений

11.1 Записи результатов измерений

Ведут исчерпывающие записи результатов анализа, содержащие, по крайней мере, следующую информацию:

a) заявление о конфиденциальности полученной информации, при необходимости;

b) полную идентификацию пробы воздуха, в том числе дату и место отбора, тип пробы (в зоне дыхания или стационарная), инициалы и фамилию работника, в зоне дыхания которого проводили отбор проб (или другая идентификация личности), или место, в котором отбирали пробы воздуха (в случае стационарного отбора проб), краткое описание производственной деятельности, осуществляемой во время отбора проб, уникальный идентификационный код пробы;

c) ссылку на настоящий стандарт;

d) марку и тип используемого устройства отбора проб;

e) марку, тип и диаметр используемого фильтра, при необходимости;

f) марку и тип используемого насоса для отбора проб, его идентификационные данные;

[1)] CEN — от фр. Comité Européen de Normalisation (англ. — European Committee for Standardization).

g) марку и тип используемого расходомера, рабочий эталон, по которому проверяли градуировку расходомера, диапазон значений расхода, в котором проверяли градуировку расходомера, атмосферные давление и температуру, при которых проверяли градуировку расходомера, при необходимости;

h) время начала и окончания отбора проб, продолжительность отбора проб, в минутах;

i) средний расход во время отбора проб, в литрах в минуту;

j) средние температуру окружающей среды и атмосферное давление во время отбора проб, при необходимости;

k) объем отобранного воздуха при окружающих условиях, в литрах;

l) инициалы и фамилию лаборанта, проводившего отбор проб;

m) средневзвешенное по времени значение массовой концентрации каждого металла и металлоида в пробе воздуха при температуре окружающей среды и атмосферном давлении или приведенное к стандартным условиям, в миллиграммах на кубический метр;

n) описание используемой методики растворения пробы;

o) аналитические величины, используемые для вычисления результата измерения, включая концентрации каждого металла и металлоида в холостом растворе и анализируемом растворе пробы, объемы холостого раствора и анализируемого раствора пробы, коэффициент разбавления, при необходимости;

p) тип(ы) устройств, используемых для подготовки и анализа проб, с указанием уникальных идентификационных данных;

q) оцененные пределы обнаружения спектрометра и метода, пределы количественного определения в рабочих условиях; неопределенность измерений в соответствии с GUM [8]; и данные по контролю качества результатов измерений, по запросу заказчика;

r) описание любых действий, не установленных настоящим стандартом или рассматриваемых как дополнительные;

s) инициалы и фамилию или другие элементы идентификации личности лаборанта(ов);

t) дату проведения анализа;

u) описание любых случайных отклонений, особых обстоятельств или другую полезную информацию.

11.2 Лабораторный отчет

Лабораторный отчет должен включать в себя всю информацию, запрашиваемую заказчиком, органами власти и аккредитующими организациями.

Приложение А
(справочное)

Руководство по техническому обслуживанию спектрометра с индуктивно связанной плазмой

А.1 Контракт на техническое обслуживание

Рекомендуется заключить контракт на техническое обслуживание по следующим причинам.

Техническое обслуживание и (или) градуировка некоторых компонентов спектрометров могут не входить в область компетенции лаборатории.

Модернизация оборудования (программного обеспечения и аппаратных средств) часто включена в комплекс услуг по техническому обслуживанию.

Зачастую получить запасные части и детали можно только непосредственно от изготовителя.

Некоторые системы аккредитации требуют, чтобы пользователи (аналитические лаборатории) имели контракт на техническое обслуживание.

При заключении контракта на техническое обслуживание рекомендуется проверить уровень предлагаемых услуг, время отклика, степень опытности и знания специалистов, а также период времени, в течение которого изготовитель будет проводить техническое обслуживание спектрометра и предоставлять запасные части и детали.

А.2 Внутреннее обслуживание

А.2.1 Журнал оперативного обслуживания

Рекомендуется вести журнал оперативного обслуживания спектрометра и вносить в него следующую информацию:

- подробную информацию из контракта на техническое обслуживание с указанием контактных данных;
- отчеты о проведении технического обслуживания;
- данные об использовании спектрометра (кто и в течение какого периода времени его использовал);
- подробную информацию о неисправностях и замене запасных частей и деталей самим пользователем.

А.2.2 Общее техническое обслуживание

Рекомендуется при проведении технического обслуживания следовать инструкциям руководства по эксплуатации. Невыполнение требований руководства по эксплуатации может привести к тому, что контракт на техническое обслуживание будет недействителен.

Следует периодически проводить проверки:

- воздушных фильтров. Проверка засорения фильтра. Вынимают, промывают и высушивают или заменяют при закупорке;

- системы охлаждения. Проверяют фильтр. Проверяют плотность соединений. Проверяют уровни воды, антифриза и фунгицида. Проверяют на предмет следов коррозии области металлических соединений. Подробная информация приведена в руководстве по эксплуатации;

- газопроводов. Проверяют плотность соединений и на предмет утечек. Проверяют газопроводы на предмет перекручивания. Проверяют эффективность внутренних фильтров и маслоуловителей. Проверяют давление на входах. Подробная информация приведена в руководстве по эксплуатации;

- системы сброса избытка газа. Проверяют плотность соединений, и на предмет перекручивания и возможных утечек в гибких вытяжных каналах. Проверяют эффективность системы вентиляции. При необходимости консультируются с экспертом по системам вентиляции. Подробная информация приведена в руководстве по эксплуатации.

А.2.3 Техническое обслуживание спектрометра

Следует проводить проверки оборудования:

- трубок перистальтического насоса. Проверяют на предмет вмятин и повреждений трубок ежедневно и (или) перед анализом. При введении в эксплуатацию новых трубок требуется период приработки. Используют только трубки, изготовленные из подходящих химически стойких материалов. Во время эксплуатации проверки могут быть выполнены объемным методом с использованием измерительного цилиндра и секундомера;

- других соединительных трубок. Проводят периодический визуальный осмотр соединений. Проверяют на предмет засорений и отложений. Проверяют на предмет потенциального перекручивания и сошлифовывания трубок, если они подсоединены к автоматическому устройству отбора проб, связанному с механической рукой-манипулятором;

- распылителя. Проводят периодические визуальные осмотры с целью обедиться, что распылитель не засорен. Проверяют кольцевые уплотнения и соединения между распылителем и распылительной камерой и распылительной камерой и горелкой;

- распылительной камеры. Периодически визуально осматривают распылительную камеру с целью убедиться в том, что она является чистой, а сливы эффективно удаляются в контейнер для отходов;

- дренажной системы: Периодически проверяют уровень жидкости в контейнере для отходов (если он не проверяется автоматически). Обеспечивают плавный сток жидких отходов из распылительной камеры в слив. Проверяют сливные трубки на предмет обнаружения признаков скручивания и отложений. Обеспечивают, чтобы разные жидкие отходы, попадающие в один и тот же слив, были химически совместимыми (в противном случае могут потребоваться разные системы слива);

- контейнера для отходов. Периодически визуально осматривают контейнер для отходов и не допускают его переполнения. Если анализируемые растворы содержат фтористоводородную кислоту, то в контейнер для отходов помещают карбонат кальция ($CaCO_3$) или борную кислоту (H_3BO_3) для получения фторидных комплексов и тщательно проверяют сливные трубки, идущие от распылительной камеры, на предмет засорения твердыми частицами;

- автоматического устройства отбора проб и других устройств для ввода проб. Периодически проверяют компоненты и соединения со спектрометром. Следуют инструкциям руководства по эксплуатации;

- горелки: Периодически проверяют горелку и ее юстировку. Проверяют инжектор на наличие отложений и осадков. Проверяют положение инжектора. Проверяют кварцевый корпус горелки на признаки расстеклования, а также на предмет накопления осадка при вводе проб с органическими растворителями или сложной матрицей. Проверяют кольцевые уплотнения на предмет утечек. Проверяют соосность горелки с индуктором. При необходимости очистки и (или) замены инжектора или горелки следуют инструкциям руководства по эксплуатации;

- корпуса горелки. Периодически проверяют на предмет следов коррозии или утечек;

- РЧ генератора. Периодически проверяют генератор и компоненты системы генерирования плазмы на предмет следов коррозии. Для проведения специальных проверок может потребоваться вызов инженера по техническому обслуживанию;

- спектрометра. Периодически проверяют и чистят/заменяют входные окна. Для проведения периодических рутинных градуировок некоторых спектрометров на разных длинах волн может потребоваться вмешательство оператора. Для проведения специальных проверок может потребоваться вызов инженера по техническому обслуживанию;

- компьютера. Периодически выполняют резервное копирование файлов с данными, удаляют лишние файлы и проверяют сетевые подключения.

Приложение В
(справочное)

Примеры текущих проверок и диагностики неисправностей

В.1 Визуальные испытания по «принципу пули»

Ниже описан порядок проведения простого ежедневного испытания плазмы. Пользователь вводит раствор с массовой концентрацией не менее 1000 мг/л элемента, излучение атомов которого дает четкую «пулю» в центре ИСП разряда. Наличие «пули» указывает на то, что аэрозоль раствора пробы достигает плазмы, а вертикальное положение «пули» в разряде является показателем используемых настроек потока газа и РЧ генератора (при боковом наблюдении плазмы). Для данного испытания хорошо подходят натрий и иттрий.

В.2 Интенсивность сигнала

Число импульсов испускания для заданной концентрации элемента может быть использовано для проведения быстрой диагностики спектрометра. Оно обычно более полезно для анализа тенденции изменения числа импульсов, чем в качестве абсолютной характеристики, поскольку интенсивность испускания будет немного изменяться ото дня ко дню.

В.3 Концентрация, эквивалентная фоновому излучению

Концентрация, эквивалентная фоновому излучению, является показателем относительной чувствительности линии испускания аналита по сравнению с интенсивностью фона на той же длине волны. Если значение этой концентрации выше нормального значения, то это может означать, что есть проблемы с эффективностью системы ввода проб, хотя существуют и другие причины.

В.4 Прецизионность

Краткосрочная прецизионность, полученная на повторных измерениях для интенсивной линии испускания, может быть использована как показатель шумов, связанных с вводом проб. Прецизионность для линии испускания аргона может быть использована для диагностики РЧ генератора.

В.5 Соотношение ионы-атомы

Отношение интенсивности испускания линии иона к интенсивности испускания линии атома может быть использовано как показатель при диагностике условий относительного возбуждения в плазме. Рекомендуется [20] использовать отношение интенсивностей линий Mg(II) 280 нм/Mg(I) 285 нм. Поскольку отношения ионы/атомы являются чувствительными к мощности РЧ поля, потоку в распылителе и высоте наблюдения, их также можно использовать для проверки того, что условия относительного возбуждения остаются неизменными. Анализ в установленных условиях необходим при использовании в измерениях поправочных коэффициентов для учета мешающего влияния, хранящихся в памяти компьютера.

В.6 Длина волны/коррекция дрейфа по длинам волн

Все дисперсионные спектрометры подвержены некоторому дрейфу и поэтому важно гарантировать, что спектрометр должным образом градуирован по длинам волн перед проведением анализа. Для некоторых спектрометров такая процедура выполняется автоматически перед каждым анализом.

Приложение С
(справочное)

Процедура контроля качества и идентификации неисправностей атомно-эмиссионных спектрометров с индуктивно связанной плазмой

С.1 Введение

Пользователи ИСП спектрометров должны планировать систематические мероприятия для проверки соответствия систем требованиям к эффективности анализа и техническому обслуживанию спектрометров. На основе опубликованных работ по диагностике дрейфов [21], практическим определениям разрешения [22], измерениям соотношения интенсивностей линий ионов и атомов [20], значениям пределов обнаружения [23] и числовым значениям эксплуатационных характеристик [24] были разработаны методики оценки эффективности анализа, управления основными компонентами ИСП спектрометров и диагностики любых возможных повреждений спектрометра [12]. Блок-схема процедуры контроля качества и идентификации неисправностей (QUID) приведена на рисунке С.1.

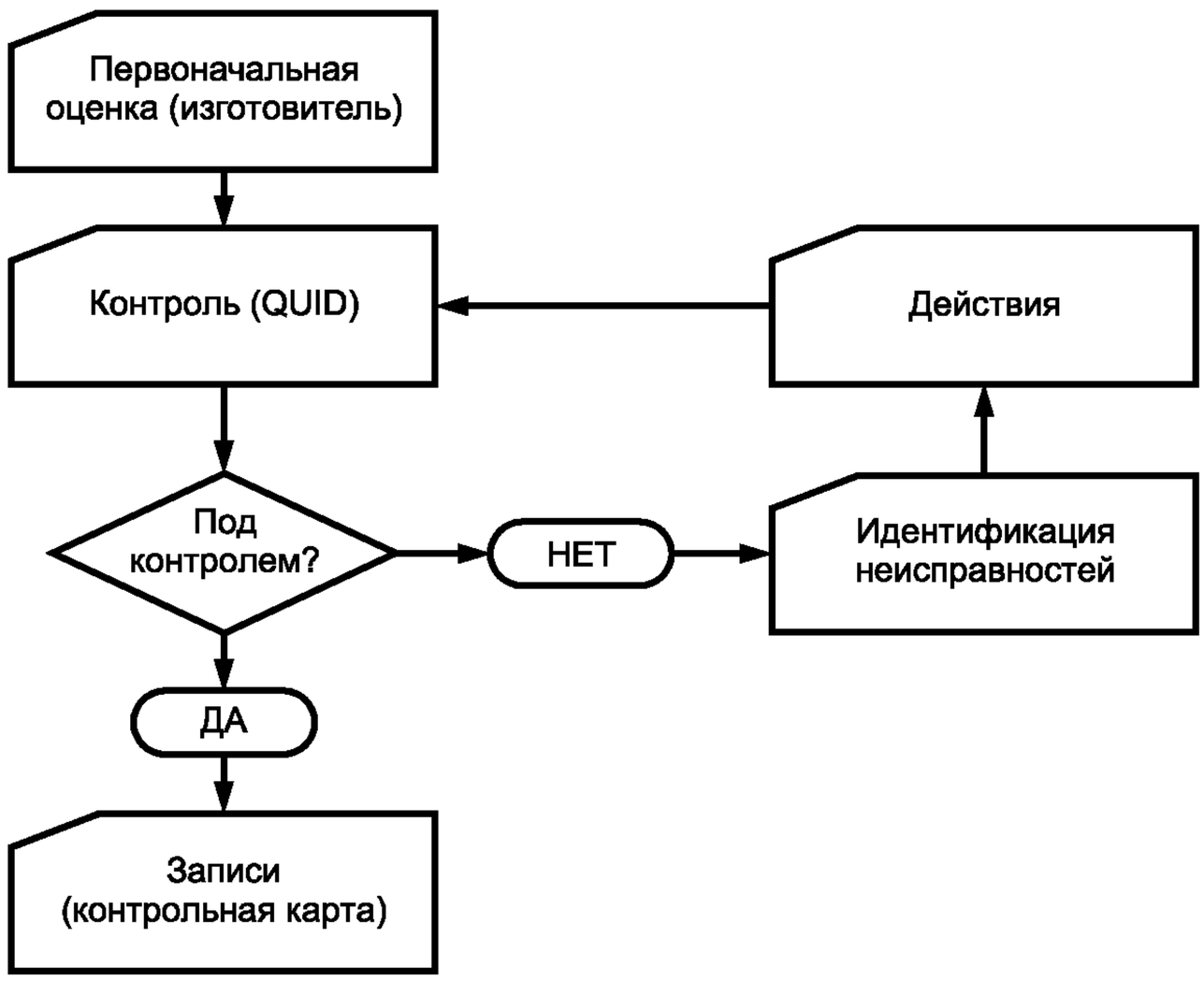

Рисунок С.1 — Блок-схема процедуры контроля качества и идентификации неисправностей

С.2 Требования к проведению контроля

С.2.1 Элементы, используемые при контроле

Список элементов, включенных в протокол контроля, энергии их ионизации и возбуждения приведены в таблице С.1. Барий включен в список, так как он дает две близко расположенные линии, которые можно использовать для определения разрешения в УФ и видимой областях спектра. Линия Ba(II) 455 нм также является ионной линией с наименьшей суммой энергий ионизации и возбуждения. Магний включен в список, так как соотношение интенсивностей линий его иона и атома используют для качественного контроля всей системы передачи энергии от генератора плазме. Отношение сигнал/фон для линии Mg(I) используют для проверки эффективности работы системы подачи проб. Линия Zn(II) включена в список, так как сумма энергий линий ионов для нее одна из наибольших. Также полезно, хотя необязательно для процедуры QUID, контролировать линию аргона, например линию Ar(I) 404 нм (другие линии аргона также могут быть использованы, поскольку для них характерны очень близкие значения энергии возбуждения).

Т а б л и ц а С.1 — Элементы, используемые для испытаний в процедуре QUID, выбранные линии и соответствующие им значения энергии *E*

Элемент, нм	E_{exc}, эВ	E_{ion}, эВ	E_{sum}, эВ	Ширина линии
Ar(I) 404	14,69	—	—	—
Ba(II) 455	2,72	5,21	7,93	3,5 пм
Ba(II) 233	6,01	5,21	11,22	1,5 пм
Mg(I) 285	4,35	—	—	—
Mg(II) 280	4,42	7,65	12,07	—
Zn(II) 206	6,01	9,39	15,40	—

С.2.2 Анализируемый раствор

Анализируемый раствор должен содержать ограниченное число элементов, таких как магний, барий и цинк, в подходящих массовых концентрациях от 1 до 10 мг/мл. Обычно достаточно массовой концентрации магния и бария 1 мг/мл, но для цинка может потребоваться бóльшая концентрация. Важно, чтобы массовая концентрация указанных элементов оставалась постоянной в ходе ряда экспериментов, поэтому раствор следует стабилизировать, например добавляя азотную кислоту, чтобы ее объемная доля составляла несколько процентов.

С.3 Процедура контроля качества и идентификации неисправностей QUID

С.3.1 Предварительные соображения

С.3.1.1 Определяемые параметры

Параметры, определяемые в рамках процедуры QUID, приведены в таблице С.2. Требования к определению данных параметров необходимо учитывать при внедрении настоящей методики выполнения измерений.

С.3.1.2 Напряжение на фотоэлектронном умножителе

Важно использовать одно и то же напряжение на ФЭУ (а также, при необходимости, один и тот же коэффициент усиления) при измерении отношения интенсивностей линий Mg(II) и Mg(I). В противном случае отношение не будет иметь физического смысла.

С.3.1.3 Градуировка по длинам волн для вычисления отношения интенсивностей линий Mg(II) и Mg(I)

В большинстве дисперсионных спектрометров две линии магния расположены так близко друг к другу, что градуировку по длинам волн можно считать линейной. Однако для спектрометров с дифракционной решеткой типа Эшелле необходимо проводить градуировку по длинам волн, так как две линии магния обычно расположены в разных порядках. Подобную градуировку можно выполнить путем простого измерения интенсивности двух указанных линий при непрерывной регистрации спектра испускания.

Т а б л и ц а С.2 — Измеряемые параметры в процедуре QUID

Элемент, нм	Ширина на половине высоты[a)]	Аналитический сигнал[b)]	Интенсивность фона[c)]	RSD[d)] интенсивности линии	RSD интенсивности фона
Ar(I) 404	—	×	—	—	—
Ba(II) 233	×	×	×	×	×
Ba(II) 455	×	×	×	×	×
Mg(I) 285	—	×	×	×	—
Mg(II) 280	—	×	—	×	—
Zn(II) 206	—	×	×	×	×

[a)] Ширина на половине высоты равна ширине линии испускания, измеренной на половине высоты контура (линии).

[b)] Аналитический сигнал — это интенсивность с поправкой на фон. Обычно программное обеспечение позволяет получить аналитический сигнал линии автоматически. В противном случае может потребоваться определение интенсивности фона на длине волны аналитической линии.

[c)] Интенсивность фона — это значение, используемое для введения поправки на фон. Обычно программное обеспечение позволяет получить интенсивность фона автоматически. В противном случае может потребоваться определение интенсивности фона.

[d)] RSD (Relative Standard Deviation) — относительное стандартное отклонение, обычно выраженное в процентах.

С.3.1.4 Время интегрирования

Для того чтобы измерения не лимитировались флуктуационными шумами, т.е. шумами, возникающими при достижении фотонами детектора, важно использовать достаточно длительное время интегрирования, чтобы оно ограничивалось только фликер-шумами, т.е. флуктуациями, обусловленными системой ввода проб. Это значение можно получить путем построения зависимости RSD интенсивности различных линий от времени интегрирования и определения времени, начиная с которого RSD приближается к постоянному значению. Для получения хорошей оценки RSD следует выполнить не менее десяти повторных измерений.

С.3.2 Процедура контроля качества и идентификации неисправностей

С.3.2.1 Краткое изложение процедуры QUID

Различные испытания, включенные в процедуру QUID, необходимо проводить в определенной последовательности в соответствии с таблицей С.3. После проведения каждого испытания результаты вносят в контрольную карту. Каждое следующее испытание проводят только тогда, когда результат предыдущего является удовлетворительным. В противном случае исследуют причину несоответствия.

Таблица С.3 — Краткое изложение процедуры QUID и различные ее этапы

Линия и испытание	Параметр	Блок ИСП спектрометра
Ba(II) 233 нм, определение контура линии	Разрешение в УФ области спектра	Дисперсионная система
Ba(II) 455 нм, определение контура линии	Видимое разрешение	Дисперсионная система
Mg(II) 280 нм/Mg(I) 285 нм, определение отношения интенсивностей линий	Передача энергии от генератора плазме	Генератор и катушка индуктивности
Фон 455 нм/фон 233 нм, определение отношения интенсивностей фона	Поглощение излучения	Коллимационная система
Mg(I) 285 нм, определение отношения сигнал/шум	Эффективность распылителя	Распылитель
Все линии, определение среднего RSD по всем линиям	Повторяемость работы системы подачи проб	Распылитель
Mg(I) 285 нм, определение RSD	Воспроизводимость	ИСП спектрометр
Ba(II) 455 нм	Предел обнаружения	—
Zn(II) 206 нм	Предел обнаружения	—

С.3.2.2 Разрешение

Первым этапом должна быть проверка разрешения оптической системы, так как оно не зависит от эффективности генератора и системы подачи проб. Поскольку физическая ширина двух линий бария остается ничтожно малой по сравнению с их шириной, регистрируемой на спектрометре, разрешение нечувствительно к любому изменению физической ширины линий, т.е. непостоянству условий возбуждения. Поэтому такую проверку проводят первой независимо от эффективности передачи энергии от генератора плазме.

С.3.2.3 Передача энергии от генератора плазме

Вторым этапом должна быть проверка адекватности передачи энергии от генератора плазме путем определения отношения интенсивностей линий Mg(II) и Mg(I), поскольку это отношение очень чувствительно к эффективности передачи энергии от плазмы пробе.

С.3.2.4 Пропускание света

С.3.2.4.1 Третьим этапом должна быть проверка возможного ухудшения качества компонентов оптической системы. Осаждение вещества на поверхности линз или зеркала приводит к более сильному поглощению света в УФ области спектра, чем в видимой, поэтому при проверке сравнивают фоновое излучение на длине волны 455 нм [т.е. интенсивностью фонового излучения для линии Ba(II) 455 нм] с фоновым излучением на длине волны 233 нм [т.е. интенсивностью фонового излучения для линии Ba(II) 233 нм].

С.3.2.4.2 На данном этапе могут быть выполнены дополнительные эксперименты для выявления проблем с пропусканием света. Например, в случае дисперсионной системы на основе оптоволокна проверка возможного ухудшения пропускания излучения оптическими волокнами может быть выполнена путем сравнения двух близких значений фонового излучения: одного на длине волны 235 нм (без оптоволокна), другого — 236 нм (с оптоволокном).

С.3.2.5 Эффективность системы подачи проб

Следующий этап — проверка эффективности работы системы подачи проб путем определения отношения сигнал/шум для линии Mg(I) 285 нм. Фон остается постоянным для заданного отношения интенсивностей линий

Mg(II) и Mg(I) при отсутствии ухудшения работы коллимационной системы. Поэтому соотношение сигнал-шум для линии Mg(I) прямо пропорционально эффективности распылителя.

С.3.2.6 Повторяемость работы системы подачи проб

Стабильность системы подачи проб проверяют путем определения RSD. Можно использовать RSD для одной линии [например, Mg(I) 285 нм] или среднее по всем линиям RSD.

С.3.2.7 Пределы обнаружения

На конечном этапе определяют пределы обнаружения для линий Ba(II) 455 нм и Zn(II) 206 нм и сравнивают их с предыдущими значениями. Эти две линии выбраны потому, что они охватывают весь диапазон сумм энергий аналитических линий ионов. Поскольку для линии Zn(II) сумма этих энергий больше соответствующей суммы для линии Ba(II), предел обнаружения для линии Zn(II) более чувствителен к изменениям свойств плазмы, чем для линии Ba(II). Эти две линии отражают поведение всех аналитических линий ионов. Следует учитывать, что сами значения пределов обнаружения нельзя использовать в целях диагностики, так как существует слишком много причин их ухудшения. Данное испытание проводят лишь для подтверждения результатов предыдущих испытаний. Если последние признаны приемлемыми, то можно ожидать, что пределы обнаружения будут адекватными.

С.4 Перечень возможных причин нарушения нормальной работы[1)]

С.4.1 К причинам, влияющим на разрешение, относятся:

- изменение температуры воздуха в лаборатории;
- изменение условий термостатирования спектрометра;
- неправильная настройка компонентов оптической системы;
- изменение ширины щелей.

С.4.2 К причинам, влияющим на передачу энергии от генератора плазме, относятся:

- неправильная установка мощности;
- изменение показаний мощности;
- ухудшение работы генератора (генераторной лампы, системы охлаждения);
- высокая отраженная мощность;
- изменение формы катушки индуктивности;
- качество рециркулирующей воды;
- изменение высоты наблюдения;
- изменение скорости газового потока плазмы (внешнего);
- изменение скорости потока газа-носителя;
- изменение положения горелки;
- расстеклование материала внешней трубки горелки;
- частичное засорение инжекторной трубки.

С.4.3 К причинам, влияющим на пропускание света, относятся:

- осаждение вещества на линзах (или зеркале, или окне, или оптических волокнах);
- наблюдение через горелку/крышку.

С.4.4 К причинам, влияющим на эффективность работы системы подачи проб, относятся:

- частичное засорение распылителя;
- засорение кончика(ов) распылителя;
- частичное засорение капиллярных трубок;
- износ трубок перистальтического насоса;
- несоответствующая скорость подачи;
- утечки газа-носителя;
- изменение температуры в распылительной камере;
- нарушение юстировки горелки.

С.4.5 К причинам, влияющим на повторяемость работы системы подачи проб, относятся:

- слишком короткое время интегрирования;
- плохое качество роликов перистальтического насоса;
- износ трубок перистальтического насоса;
- недостаточная очистка внутренних частей распылительной камеры;
- слишком низкое давление газа;
- проблема с приводом конденсаторов в согласующем устройстве;
- высокий темновой ток, обусловленный высокой интенсивностью от измерения предыдущего сигнала;
- нестабильность работы слива.

С.5 Рекомендуемая периодичность контроля

Рекомендуется выполнять процедуру QUID не реже одного раза в неделю, после модификации или замены компонента аналитической системы (горелки, распылителя и т.п.), а также после проведения технического обслуживания квалифицированным персоналом.

[1)] Приведенный перечень не является исчерпывающим.

Проверка разрешения является наиболее простой. Если программное обеспечение не позволяет измерить ширину линии, то такую проверку можно не проводить, а например, ежемесячно проводить специальную процедуру, например сканирование линии с регистрацией контура на дисплее или принтере. Большинство проблем обычно связано с системой ввода проб.

Упрощенная версия процедуры QUID состоит только в измерении отношения интенсивностей линий Mg(II) и Mg(I) и отношения сигнал/шум. В этом случае требуется один раствор, содержащий только магний, а проверку проводят очень быстро. Поэтому такую проверку проводят ежедневно или при необходимости.

Приложение D
(справочное)

Приведение результатов измерений массовой концентрации металлов и металлоидов в воздухе к стандартным условиям

При необходимости (см. 8.1.3.1 ИСО 15202-1) массовую концентрацию металла или металлоида в пробе воздуха, приведенную к стандартным условиям (например температуре 293 К и давлению 101,3 кПа) $\rho_{M,corr}$, в миллиграммах на кубический метр, вычисляют по формуле

$$\rho_{M,corr} = \rho_M \frac{(101{,}3 \cdot T_2)}{(p_2 \cdot 293)}, \quad \text{(D.1)}$$

где ρ_M — массовая концентрация металла или металлоида в пробе воздуха при окружающих условиях, мг/м^3;
T_2 — средняя температура во время отбора проб, К;
p_2 — среднее атмосферное давление во время отбора проб, кПа;
293 — стандартная температура, К;
101,3 — стандартное атмосферное давление, кПа.

Приложение Е
(справочное)

Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным стандартам

Таблица Е.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 648:1977	ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
ИСО 1042:1998	ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
ИСО 3585:1998	ГОСТ 21400—75 Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний
ИСО 3696:1987	ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия
ИСО 8655-1:2002	*
ИСО 8655-2:2002	*
ИСО 8655-5:2002	*
ИСО 8655-6:2002	*
ИСО 15202-1:2000	ГОСТ Р ИСО 15202-1—2007 Воздух рабочей зоны. Определение металлов и металлоидов в твердых частицах аэрозоля методом атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Часть 1. Отбор проб
ИСО 15202-2:2001	ГОСТ Р ИСО 15202-2—2008 Воздух рабочей зоны. Определение металлов и металлоидов в твердых частицах аэрозоля методом атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Часть 2. Подготовка проб
* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.	

Библиография

[1] EN 689:1995 — Workplace atmospheres — Guidance for the assessment of exposure by inhalation to chemical agents for comparison with limit values and measurement strategy

[2] ASTM E 1370:1996 — Guide for Air Sampling Strategies for Worker and Workplace Protection

[3] — Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents; Biological Exposure Indices, American Conference of Government Industrial Hygienists (ACGIH), Cincinnati, OH, USA (updated annually). http://www/acgih.org/

[4] EN 1540:1998 — Workplace atmospheres — Terminology

[5] ISO 6879:1995 — Air quality — Performance characteristics and related concepts for air quality measuring methods

[6] EN 482:1994 — Workplace atmospheres — General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents

[7] ISO 3534-1:1993 — Statistics — Vocabulary and symbols — Part 1: Probability and general statistical terms

[8] — Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), published jointly by BIPM/IEC/IFCC/ISO/IUPAC/IUPAP/OIML, 1993. (Corrected and reprinted, 1995)

[9] — International vocabulary of basic and general standard terms in metrology (VIM), published jointly by BIPM/IEC/IFCC/ISO/IUPAC/IUPAP/OIML, 1993. ISBN 92-67-01075-1

[10] EN 13890:2002 — Workplace atmospheres — Procedures for measuring, metals and metalloids in airborne particles — Requirements and test methods

[11] — Burgener Research Inc., Lambda III Spectral wavelength tables, Burgener Research Inc., Mississauga, Ontario, Canada. http://www.burgenerresearch.com/

[12] — Poussel E., Mermet J.M. and Samuel O. Simple experiments for the control, the evaluation and the diagnosis of inductively coupled plasma sequential systems, Spectrochim. Acta 48B (1993) p. 743

[13] — Kennedy E.R., Fischbach T.J., Song R., Eller P.M. and Shulman S. Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation, U.S. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), Cincinnati, OH, USA (1995) http://www.cdc.gov/niosh/nmam/

[14] ASTM E 882—87 — Standard Guide for Accountability and Quality Control in the Chemical Analysis Laboratory (reapproved 1998)

[15] ISO 9004:2000 — Quality management — Guidelines for quality improvements

[16] — Ellison S.L.R. and Barwick V.J. Estimating measurement uncertainty: reconciliation using a cause and effect approach, Accred. Qual. Assur. 3 (1998) p. 101

[17] — Ellison S.L.R. and Barwick V.J. Using validation data for ISO measurement uncertainty estimation. Part 1. Principles of an approach using cause and effect analysis, Analyst 123 (1998) p. 1387

[18] — Taylor C.A. and Howe A.M. Final report on project R48.113 — ICP-AES method for metals in air: Part 2 — Analysis, IEAS/02/01, Health and Safety Laboratory, Sheffield, United Kingdom (2002)

[19] — Health and Safety Executive, Occupational exposure limits 2002, EH40/2002 (updated annually), HSE Books (2002). ISBN 0-7176-2083-2

[20] — Mermet J.M. Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics, Anal. Chim. Acta. 250 (1991) p. 85

[21] — Carrè M., Poussel E. and Mermet J.M. Drift diagnostics in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, J. Anal. Atom. Spectrom. 7 (1992) p. 791

[22] — Mermet J.M. Measurements of the practical resolving power of monochromators in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, J. Anal. Atom. Spectrom. 2 (1987) p. 681

[23] — Marichy M., Mermet M., Murillo M., Poussel E. and Mermet J.M. Detection limit scale in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, J. Anal. Atom. Spectrom. 4 (1989) p. 209

[24] — Poussel E. and Mermet J.M. ICP Emission spectrometers: 1995 Figures of merit, Appl. Spectrosc. 49 (1995) p. 12A

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.30 Т58

Ключевые слова: воздух, рабочая зона, металлы, металлоиды, атомная эмиссионная спектрометрия, индуктивно связанная плазма, аналитическая линия, анализируемые растворы, анализ

Редактор *Л.В. Афанасенко*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 15.01.2009. Подписано в печать 13.03.2009. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 4,65. Уч.-изд. л. 3,95. Тираж 228 экз. Зак. 131.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.