

---

ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ  
(EASC)

EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION  
(EASC)

---



МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
СТАНДАРТ

**ГОСТ ISO  
17294-2**

*(проект, ВУ,  
первая редакция)*

---

## КАЧЕСТВО ВОДЫ

Применение масс-спектрометрии  
с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS)

Часть 2

Определение некоторых элементов,  
включая изотопы урана

(ISO 17294-2:2016, IDT)

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его принятия

## Предисловие

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены».

### Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС) на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4.

2 ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № \_\_\_\_ от \_\_\_\_ \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ISO 3166) 004—97	Код страны по МК (ISO 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 17294-2:2016 «Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Часть 2. Определение некоторых элементов, включая изотопы урана» («Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) — Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes», IDT)

Международный стандарт разработан подкомитетом SC 2 «Физические, химические и биохимические методы» технического комитета по стандартизации ISO/TC 147 «Качество воды» Международной организации по стандартизации (ISO).

Официальные экземпляры международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий межгосударственный стандарт, и международных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Госстандарте Республики Беларусь.

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Исключительное право официального опубликования настоящего стандарта на территории указанных выше государств принадлежит национальным (государственным) органам по стандартизации этих государств

## ГОСТ ISO 17294-2

(проект, ВУ, первая редакция)

*Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных (государственных) стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных (государственных) органов по стандартизации.*

*В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация также будет опубликована в сети Интернет на сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»*

## Содержание

Введение .....	
1 Область применения .....	
2 Нормативные ссылки .....	
3 Термины и определения .....	
4 Сущность метода .....	
5 Наложения (интерференции) .....	
5.1 Общие требования .....	
5.2 Спектральные наложения .....	
5.2.1 Общие требования .....	
5.2.2 Наложения от изобарных ионов .....	
5.2.3 Многоатомные наложения .....	
5.3 Неспектральные наложения .....	
6 Реактивы .....	
7 Оборудование .....	
8 Отбор проб .....	
9 Подготовка проб .....	
9.1 Определение массовой концентрации растворенных элементов без минерализации проб .....	
9.2 Определение общей массовой концентрации после минерализации проб .....	
10 Методика проведения испытания .....	
10.1 Общие требования .....	
10.2 Градуировка масс-спектрометра .....	
10.3 Измерение матричного раствора для оценки корректировочных коэффициентов .....	
10.4 Измерение пробы .....	
11 Вычисление .....	
12 Протокол испытания .....	
Приложение А (обязательное) Определение массовой концентрации изотопов урана .....	
Приложение В (обязательное) Описание матриц проб, использованных для межлабораторного испытания .....	
Приложение С (справочное) Данные о результативности .....	
Приложение Д.А. (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам .....	
Библиография .....	

## **Введение**

При применении настоящего стандарта в каждом случае необходимо определять, в зависимости от проверяемого диапазона, следует ли устанавливать дополнительные условия и до какой степени.



МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

---

КАЧЕСТВО ВОДЫ  
Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS)  
Часть 2  
Определение некоторых элементов, включая изотопы урана

Water quality  
Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)  
Part 2  
Determination of selected elements including uranium isotopes

---

Дата введения — \_\_\_\_\_

**Предостережение.** Применение настоящего стандарта возможно после ознакомления с требованиями установившейся лабораторной практики. Настоящий стандарт не преследует цели рассмотреть все вопросы безопасности, связанные с его применением. Ответственность за соблюдение техники безопасности, охраны труда и установление необходимых ограничений при применении настоящего стандарта несет его пользователь.

**Внимание.** Необходимо, чтобы испытания в соответствии с настоящим стандартом проводились квалифицированным персоналом.

### 1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения в воде (например, питьевой, поверхностной, грунтовой, сточной и выщелатах) следующих элементов: алюминия, сурьмы, мышьяка, бария, бериллия, висмута, бора, кадмия, цезия, кальция, церия, хрома, кобальта, меди, диспрозия, эрбия, гадолиния, галлия, германия, золота, гафния, гольмия, индия, иридия, железа, лантана, свинца, лития, лютеция, магния, марганца, ртути, молибдена, неодима, никеля, палладия, фосфора, платины, калия, празеодима, рубидия, рения, родия, рутения, самария, скандия, селена, серебра, натрия, стронция, тербия, теллура, тория, таллия, тулия, олова, вольфрама, урана и его изотопов, ванадия, иттрия, иттербия, цинка, циркония.

Данные элементы могут быть определены в минерализованных пробах воды, отложений и осадков (например, в пробах воды после процедуры минерализации, приведенной в ISO 15587-1 или ISO 15587-2), если будут учтены специфические и дополнительные интерференции.

Рабочий диапазон зависит от матрицы и интерференций. В питьевой воде и относительно незагрязненных водах предел количественного определения (xLQ) составляет от 0,002 до 1,0 мкг/л для большинства элементов (см. таблицу 1). Рабочий диапазон, как правило, охватывает концентрации от нескольких пикограммов на литр до нескольких миллиграммов на литр в зависимости от элемента и предварительно установленных требований.

На пределы количественного определения большинства элементов влияет содержание фоновых примесей, которое зависит в основном от установок подготовки воздуха, имеющихся в лаборатории, чистоты реактивов и чистоты стеклянной посуды.

Нижний предел количественного определения может быть завышен, если при определении наблюдаются интерференции (см. раздел 5) или эффекты памяти (см. ISO 17294-1:2004, пункт 8.2).

**ГОСТ ISO 17294-2**

(проект, ВУ, первая редакция)

Таблица 1 – Нижние пределы количественного определения (xLQ) в незагрязненных водах

Элемент	Наиболее часто используемый изотоп	Предел количественного определения <sup>а</sup> , мкг/л	Элемент	Наиболее часто используемый изотоп	Предел количественного определения <sup>а</sup> , мкг/л	Элемент	Наиболее часто используемый изотоп	Предел количественного определения <sup>а</sup> , мкг/л
Ag	<sup>107</sup> Ag	0,5	Hf	<sup>178</sup> Hf	0,1	Ru	<sup>102</sup> Ru	0,1
	<sup>109</sup> Ag	0,5		Hg	<sup>202</sup> Hg		0,05	Sb
Al	<sup>27</sup> Al	1	Ho	<sup>165</sup> Ho	0,1		<sup>123</sup> Sb	
As	<sup>75</sup> As <sup>с</sup>	0,1	In	<sup>115</sup> In	0,1	Sc	<sup>45</sup> Sc	5
Au	<sup>197</sup> Au	0,5	Ir	<sup>193</sup> Ir	0,1	Se	<sup>77</sup> Se <sup>с</sup>	1
	B	<sup>10</sup> B		1	K		<sup>39</sup> K <sup>с</sup>	5
<sup>11</sup> B		1	La	<sup>139</sup> La			1,1	<sup>82</sup> Se
Ba	<sup>137</sup> Ba	3	Li	<sup>6</sup> Li	10	Sm	<sup>147</sup> Sm	0,1
	<sup>138</sup> Ba	0,5		<sup>7</sup> Li	1	Sn	<sup>118</sup> Sn	1
Be	<sup>9</sup> Be	0,1	Lu	<sup>175</sup> Lu	0,1		<sup>120</sup> Sn	1
Bi	<sup>209</sup> Bi	0,5	Mg	<sup>24</sup> Mg	1	Sr	<sup>86</sup> Sr	0,5
Ca	<sup>43</sup> Ca	100		<sup>23</sup> Mg	10		<sup>88</sup> Sr	0,3
	<sup>44</sup> Ca	50	Mn	<sup>55</sup> Mn	0,1	Tb	<sup>159</sup> Tb	0,1
	<sup>40</sup> Ca	10		Mo	<sup>95</sup> Mo	0,5	Te	<sup>126</sup> Te
Cd	<sup>111</sup> Cd	0,1	<sup>98</sup> Mo		0,3	Th	<sup>232</sup> Th	0,1
	<sup>114</sup> Cd	0,5	Na	<sup>23</sup> Na	10	Tl	<sup>203</sup> Tl	0,2
Ce	<sup>140</sup> Ce	0,1	Nd	<sup>146</sup> Nd	0,1		<sup>205</sup> Tl	0,1
Co	<sup>59</sup> Co	0,2	Ni	<sup>58</sup> Ni <sup>с</sup>	0,1	Tm	<sup>169</sup> Tm	0,1
Cr	<sup>52</sup> Cr <sup>с</sup>	0,1		<sup>60</sup> Ni <sup>с</sup>	0,1	U	<sup>238</sup> U	0,1
	<sup>53</sup> Cr	5	P	<sup>31</sup> P	5		<sup>235</sup> U	10 <sup>-4</sup>
Cs	<sup>133</sup> Cs	0,1	Pb	<sup>206</sup> Pb <sup>б</sup>	0,2		<sup>234</sup> U	10 <sup>-5</sup>
	Cu	<sup>63</sup> Cu		0,1	<sup>207</sup> Pb <sup>б</sup>	0,2	V	<sup>51</sup> V <sup>с</sup>
<sup>65</sup> Cu		0,1		<sup>208</sup> Pb <sup>б</sup>	0,1	W	<sup>182</sup> W	0,3
Dy	<sup>163</sup> Dy	0,1	Pd	<sup>108</sup> Pd	0,5		<sup>184</sup> W	0,3
Er	<sup>166</sup> Er	0,1	Pr	<sup>141</sup> Pr	0,1	Y	<sup>89</sup> Y	0,1
Fe	<sup>56</sup> Fe <sup>с</sup>	5	Pt	<sup>195</sup> Pt	0,5	Yb	<sup>172</sup> Yb	0,2
Ga	<sup>69</sup> Ga	0,3	Rb	<sup>85</sup> Rb	0,1		<sup>174</sup> Yb	0,2
	<sup>71</sup> Ga	0,3		Re	<sup>185</sup> Re	0,1	Zn	<sup>64</sup> Zn
Gd	<sup>157</sup> Gd	0,1	<sup>187</sup> Re	0,1	<sup>66</sup> Zn	1		
	<sup>158</sup> Gd	0,1	Rh	<sup>103</sup> Rh	0,1	<sup>68</sup> Zn		1
Ge	<sup>74</sup> Ge	0,3	Ru	<sup>101</sup> Ru	0,2	Zr	<sup>90</sup> Zr	0,2

<sup>а</sup> В зависимости от используемого оборудования могут быть достигнуты существенно более низкие пределы.

<sup>б</sup> Чтобы избежать неправильных результатов за счет различных изотопных соотношений в окружающей среде, необходимо учитывать интенсивность сигналов от <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb и <sup>208</sup>Pb.

<sup>с</sup> Чтобы достигнуть данных пределов, в зависимости от интерференций, рекомендуется использовать столкновительную/реакционную ячейку.

**2 Нормативные ссылки**

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ISO 3696, Water for analytical laboratory use — Specification and test methods (Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний)



ISO 5667-1, Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques (Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по составлению программ и методик отбора проб)

ISO 5667-3, Water quality — Sampling — Part 3: Preservation and handling of water samples (Качество воды. Отбор проб. Часть 3. Консервация и обработка проб воды)

ISO 8466-1, Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function (Качество воды. Калибровка и оценка аналитических методов и определение эксплуатационных характеристик. Часть 1. Статистический метод оценки линейной калибровочной функции)

ISO 15587-1, Water quality — Digestion for the determination of selected elements in water — Part 1: Aqua regia digestion (Качество воды. Гидролитическое разложение для определения некоторых элементов в воде. Часть 1. Гидролитическое разложение в царской водке)

ISO 15587-2, Water quality — Digestion for the determination of selected elements in water — Part 2: Nitric acid digestion (Качество воды. Гидролитическое разложение для определения некоторых элементов в воде. Часть 2. Гидролитическое разложение в азотной кислоте)

ISO 17294-1, Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry — Part 1: General guidelines (Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Часть 1. Общее руководство)

### 3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ISO 17294-1, а также следующий термин с соответствующим определением:

**3.1 предел обнаружения** (limit of application): Минимальная концентрация анализируемого элемента, которая может быть определена с установленным уровнем точности и прецизионности.

### 4 Сущность метода

Многоэлементное определение некоторых элементов, включая изотопы урана, с применением масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) состоит из следующих этапов:

- введение анализируемого раствора в радиочастотную плазму (например, путем пневматического распыления), где под действием энергии плазмы происходит десольватация, распад, атомизация и ионизация элементов;

- в качестве дополнительного варианта, могут применяться столкновительные и реакционные ячейки для преодоления влияния некоторых интерференций (см. 5.1);

- извлечение ионов из плазмы через вакуумированную ионно-оптическую систему и разделение на основе значения отношения массы ионов к их заряду в масс-спектрометре (например, в квадрупольном масс-спектрометре);

- прохождение ионов через масс-сепарационное устройство (например, квадруполь) и детектирование, как правило, при помощи непрерывного диодного электронного умножителя, и обработка информации об ионах системой обработки данных;

- количественное определение после градуировки с подходящими градуировочными растворами.

Зависимость интенсивности сигнала от массовой концентрации носит линейный характер в широком диапазоне (обычно более чем на несколько порядков).

В приложении А приведено описание метода, используемого для определения изотопов урана. Используя приборы, оснащенные секторным магнитным полем, можно получить масс-спектры более высокого разрешения, что может способствовать отделению рассматриваемых изотопов от интерферирующих частиц.

### 5 Наложения (интерференции)

#### 5.1 Общие положения

В некоторых случаях могут возникать изобарные и неизобарные наложения. Наиболее значимыми наложениями являются совпадающие массы изотопов определяемых элементов и физически наложения от матрицы пробы. Более подробная информация приведена в ISO 17294-1.

Основные изобарные наложения приведены в таблице 2 (дополнительная информация приведена в ISO 17294-1). Рекомендуются определять различные изотопы элемента, чтобы выбрать изотоп, на который не влияет наложение. При отсутствии изотопов, соответствующих данному

## ГОСТ ISO 17294-2

(проект, ВУ, первая редакция)

требованию, необходимо применять математическую коррекцию. Для определения изотопов урана необходимо соблюдать конкретную процедуру, описание которой приведено в приложении А.

Незначительные колебания или изменения интенсивности будут скорректированы при применении корректировки с внутренним стандартом. Чтобы избежать влияния спектральных и физических наложений, массовая концентрация растворенного вещества (содержание солей) не должна превышать 2 г/л (что соответствует проводимости менее 2700 мкСм/см).

Примечание – При применении столкновительных и реакционных ячеек возможно избежать влияние некоторых наложений. Поскольку различные варианты и параметры данных методов не могут быть подробно описаны в настоящем стандарте, его пользователь несет ответственность за подтверждение того, что выбранный подход является подходящим и обеспечивает необходимую эффективность.

### 5.2 Спектральные наложения

#### 5.2.1 Общие требования

Подробная информация относительно спектральных наложений приведена в 6.2 ISO 17294-1.

#### 5.2.2 Наложения от изобарных ионов

Наложения от изобарных ионов возникают за счет присутствия изотопов разных элементов, которые имеют одинаковое отношение массы к заряду, и которые не могут быть разделены вследствие недостаточного разрешения используемого масс-спектрометра (например,  $^{114}\text{Cd}$  и  $^{114}\text{Sn}$ ).

Наложения от элементов с одинаковыми массами могут быть скорректированы, если учесть влияние интерферирующего элемента (см. таблицу 3). В этом случае изотопы, используемые для корректировки, должны определяться с достаточной прецизионностью и не иметь наложений. Возможные варианты корректировок включаются в программное обеспечение прибора.

Таблица 2 – Основные изобарные и многоатомные наложения

Элемент	Изотоп	Межэлементные наложения, обусловленные изобарными и двухзарядными ионами	Наложения, обусловленные многоатомными ионами
Ag	$^{107}\text{Ag}$	-	ZrO
	$^{109}\text{Ag}$		NbO, ZrOH
As	$^{75}\text{As}$	-	ArCl, CaCl
Au	$^{197}\text{Au}$	-	TaO
B	$^{10}\text{B}$	-	BH
	$^{11}\text{B}$		
Ba	$^{138}\text{Ba}$	La <sup>+</sup> , Ce <sup>+</sup>	-
Be	$^9\text{Be}$	-	$^{18}\text{O}_2$
Ca	$^{43}\text{Ca}$	-	CNO
	$^{44}\text{Ca}$	-	COO
Cd	$^{111}\text{Cd}$	-	MoO, MoOH, ZrOH
	$^{114}\text{Cd}$	Sn <sup>+</sup>	MoO, MoOH
Co	$^{59}\text{Co}$	-	CaO, CaOH, MgCl
Cr	$^{52}\text{Cr}$	-	ArO, ArC, ClOH
	$^{53}\text{Cr}$	Fe <sup>+</sup>	ClO, ArOH,
Cu	$^{63}\text{Cu}$	-	ArNa, POO, MgCl
	$^{65}\text{Cu}$	-	SOOH
Eu	$^{151}\text{Eu}$	-	BaO
	$^{153}\text{Eu}$	-	BaO
Fe	$^{54}\text{Fe}$	-	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^{17}\text{H}^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$
	$^{56}\text{Fe}$	-	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^{17}\text{H}^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^{17}\text{H}$
	$^{57}\text{Fe}$	-	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^{17}\text{H}^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^{17}\text{H}^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^{17}\text{H}$
Ga	$^{69}\text{Ga}$	Ba <sup>++</sup>	CrO, ArP, ClOO
Ge	$^{74}\text{Ge}$	Se <sup>+</sup>	ArS, ClCl
In	$^{115}\text{In}$	Sn <sup>+</sup>	-

Окончание таблицы 2

Элемент	Изотоп	Межэлементные наложения, обусловленные изобарными и двухзарядными ионами	Наложения, обусловленные многоатомными ионами
Ir	<sup>193</sup> Ir	-	HfO
Mg	<sup>24</sup> Mg	-	CC
	<sup>23</sup> Mg	-	CC
Mn	<sup>55</sup> Mn	-	NaS, ArOH, ArNH
Mo	<sup>98</sup> Mo	Ru <sup>+</sup>	-
Ni	<sup>58</sup> Ni	Fe <sup>+</sup>	CaO, CaN, NaCl, MgS
	<sup>60</sup> Ni	-	CaO, CaOH, MgCl, NaCl
Pd	<sup>108</sup> Pd	Cd <sup>+</sup>	MoO, ZrO
Pt	<sup>195</sup> Pt	-	HfO
Re	<sup>187</sup> Re	Os <sup>+</sup>	-
Ru	<sup>102</sup> Ru	Pd <sup>+</sup>	-
Sb	<sup>123</sup> Sb	Te <sup>+</sup>	-
Sc	<sup>45</sup> Sc	-	COO, COOH
Se	<sup>77</sup> Se	-	CaCl, ArCl, ArArH
	<sup>78</sup> Se	Kr <sup>+</sup>	ArAr, CaCl
	<sup>82</sup> Se	Kr <sup>+</sup>	HBr
Sn	<sup>120</sup> Sn	Te <sup>+</sup>	-
V	<sup>51</sup> V	-	ClO, SOH, CIN, ArNH
W	<sup>184</sup> W	Os <sup>+</sup>	-
Zn	<sup>64</sup> Zn	Ni <sup>+</sup>	AlCl, SS, SOO, CaO
	<sup>66</sup> Zn	Ba <sup>++</sup>	PCI, SS, FeC, SOO
	<sup>68</sup> Zn	Ba <sup>++</sup> , Ce <sup>++</sup>	FeN, PCI, ArS, FeC, SS, ArNN, SOO

Примечание – В присутствии элементов с высокими массовыми концентрациями наложения могут быть вызваны многоатомными ионами или двухзарядными ионами, которые не упомянуты выше.

Таблица 3 – Примеры подходящих изотопов с относительными атомными массами и корректирующими формулами

Элемент	Рекомендуемый изотоп и межэлементная поправка	
As	<sup>75</sup> As	- 3,127 ( <sup>77</sup> Se - 0,815 <sup>82</sup> Se)
	<sup>75</sup> As	- 3,127 ( <sup>77</sup> Se + 0,322 0 <sup>76</sup> Se)
Ba	<sup>138</sup> Ba	- 0,000 900 8 <sup>139</sup> La - 0,002 825 <sup>140</sup> Ce
Cd	<sup>114</sup> Cd	- 0,026 84 <sup>118</sup> Sn
Ge	<sup>74</sup> Ge	- 0,138 5 <sup>82</sup> Se
In	<sup>115</sup> In	- 0,014 86 <sup>118</sup> Sn
Mo	<sup>98</sup> Mo	- 0,110 6 <sup>101</sup> Ru
Ni	<sup>58</sup> Ni	- 0,048 25 <sup>54</sup> Fe
Pb	<sup>208</sup> Pb	+ <sup>207</sup> Pb + <sup>206</sup> Pb
Se	<sup>82</sup> Se	- 1,009 <sup>83</sup> Kr
Sn	<sup>120</sup> Sn	- 0,013 44 <sup>125</sup> Te
V	<sup>51</sup> V	- 3,127( <sup>53</sup> Cr - 0,113 4 <sup>52</sup> Cr)
W	<sup>184</sup> W	- 0,001 242 <sup>189</sup> Os

## ГОСТ ISO 17294-2

(проект, ВУ, первая редакция)

### 5.2.3 Многоатомные наложения

Многоатомные ионы образуются при взаимодействии компонентов из плазмы, реактивов и матрицы пробы (например, наложение  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$  и  $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$  на  $^{75}\text{As}$ ). Примеры корректирующих формул приведены в таблице 3, информация о величине наложений приведена в таблице 4. Данные наложения специфичны для нескольких элементов (например, As, Cr, Se, V).

Необходимо регулярно проверять величину данного наложения для конкретного прибора.

В случае математической коррекции необходимо принимать во внимание, что величина наложения зависит как от настройки плазмы (например, степени образования оксидов), так и от массовой концентрации интерферирующего элемента, содержание которого в растворе пробы не постоянно.

### 5.3 Неспектральные наложения

Подробная информация о неспектральных наложениях приведена в 6.3 ISO 17294-1.

Таблица 4 – Значимые наложения в растворах Na, K, Ca, Mg, Cl, S, P ( $\rho = 100$  мг/л) и Ba ( $\rho = 1000$  мкг/л)

Элемент	Изотоп	Моделируемая массовая концентрация <sup>a</sup> , мкг/л	Тип наложения
As	$^{75}\text{As}$	1,0	ArCl
Co	$^{59}\text{Co}$	0,2 – 0,8	CaO, CaOH
Cr	$^{52}\text{Cr}$	1,0	ClOH
		1,0	ArC
	$^{53}\text{Cr}$	5,0	ClO
Cu	$^{63}\text{Cu}$	1,0 – 3,0	ArNa
		1,0 – 1,6	POO
	$^{65}\text{Cu}$	2,0	ArMg
		2,0	POO
		2,0	SOOH
Ga	$^{69}\text{Ga}$	1,0 – 25	Ba <sup>++</sup>
		0,3	ArP
		1,0	ClOO
	$^{71}\text{Ga}$	0,2 – 0,6	ArP
Ge	$^{74}\text{Ge}$	0,3	ClCl
		0,3	ArS
Mn	$^{55}\text{Mn}$	3,0	KO
		3,0	NaS
		3,0	NaS
Ni	$^{58}\text{Ni}$	2,5	CaO, CaN
	$^{60}\text{Ni}$	3 – 12	CaO, CaOH
Se	$^{77}\text{Se}$	10	ArCl
V	$^{51}\text{V}$	1 – 5	ClO, ClN
		1,0	SOH
Zn	$^{64}\text{Zn}$	7	ArMg
		3	CaO
		8	SS, SOO
		1	POOH
	$^{66}\text{Zn}$	2,0	ArMgBa <sup>++</sup>
		5	SS, SOO
		4	PCI
		2	Ba <sup>++</sup>
	$^{68}\text{Zn}$	50	ArS, SS, SOO
		4	Ba <sup>++</sup>

<sup>a</sup> Величина наложений указана без корректирующих мер. Пользователь настоящего стандарта должен проверить наложения и принять решение относительно того, как их уменьшить или устранить.

## 6 Реактивы

Для определения элементов на уровне следовых и ультраследовых концентраций, реактивы должны иметь соответствующую чистоту. Концентрация анализируемого элемента или интерферирующих веществ в реактивах и воде должна быть незначительной по сравнению с самой низкой концентрацией, которая будет определена.

Для консервации и минерализации проб должна использоваться азотная кислота, что позволяет минимизировать многоатомные наложения.

Для определения концентрации изотопов урана см. приложение А.

**6.1 Вода** – для всех этапов подготовки и разведения проб используют воду первой степени чистоты (ISO 3696).

**6.2 Азотная кислота**,  $\rho$  (HNO<sub>3</sub>) = 1,4 г/мл.

Примечание – Азотная кислота имеет плотность  $\rho$  (HNO<sub>3</sub>) = 1,40 г/мл ( $w$ (HNO<sub>3</sub>) = 650 г/кг) и  $\rho$  (HNO<sub>3</sub>) = 1,42 г/мл ( $w$ (HNO<sub>3</sub>) = 690 г/кг). Обе подходят для использования в методе, описанном в настоящем стандарте, если содержание анализируемых элементов минимально.

**6.3 Соляная кислота**,  $\rho$  (HCl) = 1,16 г/мл.

**6.4 Соляная кислота**,  $c$  (HCl) = 0,2 моль/л.

**6.5 Серная кислота**,  $\rho$  (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1,84 г/мл.

**6.6 Перекись водорода**,  $w$  (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 30 %.

Примечание – Перекись водорода часто стабилизируется фосфорной кислотой.

**6.7 Основные растворы элементов**, с концентрацией  $\rho$  = 1000 мг/л каждого из элементов: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Tb, Te, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn и Zr.

В продаже имеются как одноэлементные, так и многоэлементные основные растворы с соответствующими инструкциями, устанавливающими используемые кислоты и способ приготовления. Допускается использовать растворы с различными концентрациями анализируемых элементов (например, 2000 мг/л или 10000 мг/л).

Данные растворы стабильны в течение 1 года или дольше, но для гарантии их стабильности необходимо соблюдать рекомендации изготовителя.

**6.8 Основные растворы анионов**, с концентрацией  $\rho$  = 1000 мг/л каждого из анионов Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Готовят растворы из соответствующих кислот или применяют готовые растворы, имеющиеся в продаже. Допускается растворы анионов с различными концентрациями анализируемых компонентов (например, 100 мг/л).

Данные растворы стабильны в течение 1 года или дольше, но для гарантии их стабильности необходимо соблюдать рекомендации изготовителя.

### 6.9 Многоэлементные стандартные растворы

В зависимости от области применения могут быть востребованы различные многоэлементные стандартные растворы. При составлении многоэлементного стандартного раствора необходимо учитывать химическую совместимость элементов и возможность гидролиза компонентов. Кроме того, необходимо предотвратить возможность протекания химических реакций (например, осаждения).

Примеры, приведенные ниже, учитывают также различную чувствительность разных масс-спектрометров.

Многоэлементные стандартные растворы стабильны в течение нескольких месяцев при хранении в темном месте.

Указанное сведение не относится к многоэлементным стандартным растворам, содержащим элементы, склонные к гидролизу, в частности растворы Bi, Mo, Sn, Sb, Te, W, Hf, Zr.

Для сохранения гарантированной стабильности всех стандартных растворов необходимо учитывать рекомендации изготовителя.

**6.9.1 Многоэлементный стандартный раствор А**, например, с концентрацией:

–  $\rho$  (As, Se) = 20 мг/л;

–  $\rho$  (Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, La, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, Tl, U, V, Zn) = 10 мг/л.

Отбирают пипеткой 20 мл раствора элементов (As, Se) (6.7) и 10 мл раствора элементов (Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, La, Li, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, Tl, U, V и Zn) (6.7) и вносят в

## ГОСТ ISO 17294-2

(проект, ВУ, первая редакция)

мерную колбу вместимостью 1000 мл.

Добавляют 10 мл азотной кислоты (6.2).

Доводят объем до метки водой (6.1) и переносят в емкость для хранения.

Многоэлементные стандартные растворы, содержащие большое количество элементов, используют после проверки их стабильности и при условии отсутствия каких-либо химических реакций. При необходимости проводят повторную проверку спустя несколько дней после первого использования (иногда после приготовления может произойти осаждение).

### 6.9.2 Многоэлементный стандартный раствор В, например, с концентрацией:

–  $\rho$  (Au, Hg, Mo, Sb, Sn, W, Zr) = 5 мг/л.

Отбирают пипеткой 2,5 мл раствора элементов (Au, Hg, Mo, Sb, Sn, W, Zr) (6.7) и вносят в мерную колбу вместимостью 500 мл.

Добавляют 40 мл соляной кислоты (6.3).

Доводят объем до метки водой (6.1) и переносят в емкость для хранения.

### 6.9.3 Раствор внутреннего стандарта

Выбор элементов для раствора внутреннего стандарта зависит от решаемой задачи. Элементы, содержащиеся в этом растворе, должны перекрывать весь диапазон масс. Концентрации данных элементов в пробе должны быть пренебрежимо низкими. Элементы, которые могут быть использованы в качестве внутреннего стандарта, следующие: In, Lu, Re, Rh, Y. В зависимости от цели анализа можно также использовать другие элементы, например, такие как стабильные В1 и Т1.

Например, в качестве раствора внутреннего стандарта может быть использован раствор с концентрацией:

–  $\rho$  (Y, Re) = 5 мг/л.

Отбирают пипеткой 5 мл каждого раствора элементов (Y, Re) (6.7) и вносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл.

Добавляют 10 мл азотной кислоты (6.2).

Доводят объем до метки водой (6.1) и переносят в емкость для хранения.

Примечание – Для определения ртути (Hg) может быть полезным добавлять золото (Au), чтобы избежать интерференций для раствора внутреннего стандарта с целью обеспечения конечной концентрации 50 мкг/л в анализируемом растворе ( $\rho$  (Au) = 50 мкг/л).

## 6.10 Многоэлементные градуировочные растворы

Выбирают массовые концентрации градуировочных растворов с учетом необходимой прецизионности, воспроизводимости и гарантированного перекрытия всего рабочего диапазона.

Необходимо регулярно проверять стабильность градуировочных растворов. Вследствие низких массовых концентраций элементов в растворах их следует заменять свежеприготовленными растворами не реже 1 раза в месяц или чаще, если элементы раствора склонны к гидролизу. В отдельных случаях необходимо готовить растворы ежедневно. Пользователь раствора настоящего стандарта должен определить максимальный срок хранения градуировочных растворов, в течение которого сохраняется их стабильность.

Переносят градуировочные растворы А (6.10.1) и В (6.10.2) в подходящие емкости для хранения.

Если определение проводят после предварительной минерализации (9.2), то матрица градуировочного(ых) раствора(ов) А (6.10.1) и В (6.10.2), приведенных ниже, должна соответствовать матрице минерализатов, после разбавления, при необходимости.

Рабочий диапазон, как правило, находится в интервале от 0,1 мкг/л до 50 мкг/л.

### 6.10.1 Многоэлементный(е) градуировочный(е) раствор(ы) А

Готовят градуировочный(е) раствор(ы) с концентрацией элементов, которая перекрывает необходимый рабочий диапазон, разбавляя многоэлементный стандартный раствор А (6.9.1). Добавляют достаточное количество азотной кислоты (6.2) и других кислот, если необходимо, из расчета на литр, чтобы обеспечить соответствие матрице приготовленных растворов пробы, и разбавляют до необходимого объема водой (6.1). В случае необходимости, до разбавления до необходимого объема, добавляют раствор внутреннего стандарта (6.9.3), например, с концентрацией элемента сравнения 50 мкг/л.

### 6.10.2 Многоэлементный(е) градуировочный(е) раствор(ы) В

Готовят градуировочный(е) раствор(ы) В с концентрацией элементов, которая перекрывает необходимый рабочий диапазон, разбавляя многоэлементный стандартный раствор В (6.9.2). Добавляют достаточное количество соляной кислоты (6.3) и других кислот, если необходимо,

из расчета на литр, чтобы обеспечить соответствие матрице приготовленных растворов пробы, и разбавляют до необходимого объема водой (6.1). В случае необходимости, до разбавления до необходимого объема, добавляют раствор внутреннего стандарта (6.9.3), например, с концентрацией элемента сравнения 50 мкг/л.

### 6.11 Фоновые градуировочные растворы

К чистоте предъявляются высокие требования. Пользователь настоящего стандарта должен гарантировать, что фоновые уровни анализируемых элементов не существенны и не повлияют на результаты анализа.

#### 6.11.1 Фоновый градуировочный раствор А

В мерную колбу из перфторалкоксиа (ПФА) или фторированного этилен-пропилена (ФЭП), пипеткой вносят достаточное количество азотной кислоты (6.2) и других кислот, если необходимо, чтобы обеспечить соответствие матрице приготовленных растворов пробы, и доводят до метки водой (6.1). В случае необходимости, до доведения до необходимого уровня, добавляют раствор внутреннего стандарта (6.9.3), например, с концентрацией элемента сравнения 50 мкг/л.

Если определение проводят после предварительной минерализации (9.2), то матрица фонового градуировочного раствора А должна соответствовать матрице минерализатов.

#### 6.11.2 Фоновый градуировочный раствор В

В мерную колбу из перфторалкоксиа (ПФА) или фторированного этилен-пропилена (ФЭП), пипеткой вносят достаточное количество соляной кислоты (6.3) и других кислот, если необходимо, чтобы обеспечить соответствие матрице приготовленных растворов пробы, и доводят до метки водой (6.1). В случае необходимости, до доведения до необходимого уровня, добавляют раствор внутреннего стандарта (6.9.3), например, с концентрацией элемента сравнения 50 мкг/л.

Если определение проводят после предварительной минерализации (9.2), то матрица фонового градуировочного раствора должна соответствовать матрице минерализатов.

### 6.12 Настроечный раствор

Настроечный раствор используют для градуировки шкалы масс и оптимизации настроек оборудования, например, для настройки максимальной чувствительности при минимальной степени образования оксидов и двухзарядных ионов.

Раствор должен содержать элементы, перекрывающие весь диапазон массовых концентраций определяемых элементов, а также элементы, особо склонные к образованию оксидов и двухзарядных ионов. Наиболее подходящим для использования в качестве настроечного раствора является раствор, содержащий Mg, Cu, Rh, In, Ba, La, Ce, U, Pb. Реже используют Li, Be, Bi из-за возможности проявления эффекта памяти.

Массовая концентрация элементов, используемых в настроечном растворе, выбирают таким образом, чтобы она позволяла достичь скорости счета более 10000 импульсов/с.

Дополнительная информация приведена в ISO 17294-1.

### 6.13 Матричный раствор

Матричные растворы используют для определения корректировочных коэффициентов для соответствующих формул. К чистоте основных реактивов предъявляются высокие требования из-за их высоких массовых концентраций. Пользователь настоящего стандарта должен гарантировать, что содержание анализируемых элементов в матричном растворе не существенно и не повлияет на результаты анализа. Состав раствора может быть следующим:

- $\rho$  (Ca) = 200 мг/л;
- $\rho$  (Cl<sup>-</sup>) = 300 мг/л;
- $\rho$  (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) = 25 мг/л;
- $\rho$  (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 100 мг/л.

В мерную колбу вместимостью 1000 мл пипеткой вносят 200 мл раствора (Ca) (6.7), 300 мл раствора аниона (Cl<sup>-</sup>) (6.8), 25 мл раствора аниона (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) (6.8) и 100 мл раствора аниона (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (6.8)

Добавляют 10 мл азотной кислоты (6.2).

Доводят объем до метки водой (6.1) и переносят в емкости для хранения.

При соответствующем подтверждении пользователя настоящего стандарта допускается вместо использования матричного раствора применять реакционные или столкновительные ячейки.

## 7 Оборудование

Стабильность анализируемых проб и градуировочных растворов, существенно зависит от материала используемой посуды. Материал выбирают в соответствии с поставленной задачей. Для определения сверхнизких концентраций элементов не следует использовать стеклянную посуду или посуду из поливинилхлорида (ПВХ). Рекомендуется использовать посуду из перфторалкоксиа (ПФА) или фторированного этилен-пропилена (ФЭП) или кварца, прошедшую очистку горячей концентрированной азотной кислотой. Для определения элементов более высоких концентраций для отбора проб может использоваться посуда из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) или политетрафторэтилена (ПТФЭ).

Непосредственно перед использованием всю стеклянную посуду промывают теплым раствором азотной кислоты (например,  $w(\text{HNO}_3) = 10\%$ ), затем несколько раз промывают водой (6.1).

В основном используют пипеточные дозаторы, в том числе для приготовления небольших объемов градуировочных растворов. Допускается применение разбавителей. Необходимо помнить, что загрязненные расходные материалы, такие как наконечники для пипеток, одноразовые емкости и фильтры, могут приводить к увеличению фоновых уровней и увеличению неопределенности результатов анализа.

Дополнительная информация об оборудовании приведена в ISO 17294-1:2004 (раздел 5).

### 7.1 Масс-спектрометр

Используют масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой, позволяющий проводить многоэлементный и изотопный анализ. Спектрометр должен обеспечивать сканирование в области масс от  $5 m/z$  (а.е.м.) до  $240 m/z$  (а.е.м.), разрешение не хуже  $1 m/z$  ширины пика на  $5\%$  высоты пика ( $m_r$  – относительная масса атома;  $z$  – заряд). Прибор должен быть снабжен системой детектирования со стандартным или расширенным динамическим диапазоном.

### 7.2 Контроллер массового расхода газа

Контроллер массового расхода газа используется для контроля скорости подачи газа в распылитель. Необходимы также контроллеры массового расхода для газа плазмы и вспомогательного газа. Охлаждаемая водой распылительная камера способствует снижению некоторых типов наложений (например, за счет многоатомных оксидных форм).

*Примечание* – Плазма очень чувствительна к изменениям скорости подачи газа.

**7.3 Распылительная камера с перистальтическим насосом.** Более подробная информация о типах распылителей приведена в ISO 17294-1:2004 (5.1.2).

**7.4 Аргон**, газ высокой чистоты,  $> 99,99\%$ .

#### 7.5 Посуда:

**7.5.1 Мерные колбы** вместимостью 50, 100, 500 и 1000 мл.

**7.5.2 Конические колбы (Эрленмеера)** вместимостью 100 мл.

**7.5.3 Пипетки** вместимостью 1,0; 2,5; 10,0; 20,0; и 25,0 мл.

**7.6 Емкости для хранения** растворов элементов, стандартных и градуировочных растворов, а также растворов проб.

При определении элементов в обычном диапазоне концентраций для хранения проб используют емкости из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) или политетрафторэтилена (ПТФЭ). При определении элементов сверхнизких концентраций для их хранения предпочтительно использовать емкости из перфторалкоксиа (ПФА) или фторированного этилен-пропилена (ФЭП). В любом случае пользователь настоящего стандарта должен проверить пригодность выбранных емкостей.

## 8 Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с ISO 5667-1 и ISO 5667-3. Из-за чрезвычайно высоких требований к чистоте при анализе следовых и ультраследовых концентраций следует избегать любых загрязнений.

Концентрации элементов могут достаточно быстро изменяться после отбора проб вследствие адсорбционных или десорбционных эффектов, что особенно важно для растворов Ag, As, B, Se, Sn. Выбор емкостей для хранения зависит от концентрации определяемых элементов.

При определении растворенных элементов пробу фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Мембранные фильтры должны быть проверены на содержание примесей посредством соответствующих контрольных анализов. Небольшой аликвотой пробы сначала



ополаскивают фильтр, затем фильтруют пробу и собирают необходимый объем фильтрата.

Добавляют 0,5 мл азотной кислоты (6.2) на 100 мл пробы. Проверяют значение pH, оно должно быть не выше 2, при необходимости, добавляют необходимое количество азотной кислоты.

В случае определения элементов, имеющих склонность к гидролизу, например Hg, Sb, Sn, W, Zr, дополнительно добавляют в пробы 1,0 мл соляной кислоты (6.3) на 100 мл воды. Проверяют значение pH, оно не должно превышать 1, при необходимости, добавляют необходимое количество соляной кислоты.

## 9 Подготовка проб

### 9.1 Определение массовой концентрации растворенных элементов без минерализации проб

Используя фильтрат, полученный согласно разделу 8, проводят измерения, предусмотренные в разделе 10. Если экспериментально установлено, что в пробе присутствует незначительное количество частиц, фильтрацию пробы можно не проводить. Пробы должны быть бесцветными, мутность не должна превышать 1,5 FNU (формазиновая нефелометрическая единица, см. ISO 7027-1).

### 9.2 Определение общей массовой концентрации после минерализации пробы

Массовая концентрация, определяемая в настоящем пункте, не всегда соответствует общей массовой концентрации элемента в пробе. Проанализирована будет только та часть, которая соответствует применяемому способу минерализации для конкретного набора элементов.

Проводят минерализацию проб азотной кислотой в соответствии с ISO 15587-2. Если необходимо, то применяют минерализацию пробы царской водкой. Процедура проводится в соответствии с ISO 15587-1, при этом необходимо учитывать возможные наложения за счет присутствия высокого содержания хлоридов.

Некоторые элементы и их соединения (например, силикаты и окиси алюминия) при использовании данной процедуры минерализации не будут растворены полностью.

Для определения олова используют следующую процедуру минерализации:

а) добавляют 0,5 мл серной кислоты (6.5) и 0,5 мл перекиси водорода (6.6) к 50 мл гомогенизированной й пробы анализируемой воды;

б) выпаривают смесь до образования паров  $SO_3$ ;

с) в случае неполной минерализации после охлаждения пробы добавляют немного воды (6.1), перекиси водорода (6.6) и еще раз повторяют обработку;

д) растворяют полученный осадок в растворе соляной кислоты (6.4) и доводят объем до 50 мл водой;

е) обрабатывают фоновую пробу таким же образом.

При определении Sb, W, Zr должны применяться специальные методы минерализации.

Если экспериментально установлено, что определяемые элементы извлекаются количественно без минерализации, тогда минерализацию пробы можно не проводить.

## 10 Методика проведения испытания

### 10.1 Общие требования

В методах ИСП-МС зависимость интенсивности сигнала от концентрации носит линейный характер в широком диапазоне нескольких порядков величины. Поэтому для количественных определений используют линейные градуировочные кривые. При однообразных измерениях контроль линейности градуировочных кривых проводят периодически. Данные процедуры выполняют в соответствии с ISO 8466-1.

Настраивают масс-спектрометр в соответствии с руководством пользователя.

Проводят измерения на масс-спектрометре через 30 мин после перевода его в рабочее состояние.

Перед каждой серией измерений необходимо проверять чувствительность и стабильность системы, используя настроечный раствор (6.12). Проводят проверку разрешения и градуировку шкалы в соответствии с рекомендациями изготовителя.

Проводят с помощью настроечного раствора (6.12) проверку чувствительности и минимизацию наложений (за счет оксидных форм, двухзарядных ионов).

## ГОСТ ISO 17294-2

(проект, ВУ, первая редакция)

Устанавливают анализируемые относительные атомные массы и соответствующие корректирующие формулы согласно таблице 3.

Устанавливают время промывки в зависимости от скорости подачи раствора, а если при проведении измерений наблюдаются значительные расхождения получаемых массовых концентраций, тогда устанавливают более длительное время промывки.

Рекомендуется использовать раствор внутреннего стандарта. Добавляют раствор внутреннего стандарта (6.9.3) в матричный раствор (6.13), во все многоэлементные градуировочные растворы (6.10), фоновые градуировочные растворы (6.11) и во все измеряемые растворам. Концентрация внутреннего стандарта должна быть одинаковой во всех растворах.

Оптимальной является концентрация  $\rho$  ( $Y$ ,  $Re$ ) = 50 мкг/л.

Примечание – ИСП-МС имеет широкие возможности для определения элементов. Чувствительность определения зависит от множества параметров (скорость потока распылителя, мощность высокочастотного сигнала, напряжение на линзах и т. д.). Оптимальные параметры настройки прибора не могут быть достигнуты для всех элементов одновременно.

### 10.2 Градуировка масс-спектрометра

При первой оценке аналитической системы, и периодически в дальнейшем, необходимо построить градуировочную кривую для каждого определяемого элемента, например, используя от четырех до пяти контрольных точек (например, фоновый градуировочный раствор и три или четыре градуировочных раствора).

При дальнейшей работе в течение дня достаточно использовать для градуировки один фоновый градуировочный раствор и один-два градуировочных раствора, но при этом необходимо проверять правильность градуировочной кривой с помощью сертифицированного стандартного образца, стандартной пробы или образца для внутреннего контроля (ISO 17294-1:2004, пункт 9.1).

Как правило, поступают следующим образом:

Готовят и измеряют фоновый градуировочный раствор (6.11) и многоэлементные градуировочные растворы (6.10). Согласно инструкции изготовителя и в соответствии с ISO 8466-1 строят градуировочную кривую. Значение каждой контрольной точки является средним, по крайней мере, двух повторных определений.

Необходимо принимать во внимание возможные несоответствия изотопного состава градуировочных и измеряемых растворов (например, Li, Pb, U).

### 10.3 Измерение матричного раствора для оценки корректировочных коэффициентов

Для оценки и обновления корректировочных коэффициентов проводят измерения матричных растворов (6.13) или экстрактов сертифицированных стандартных материалов, соответствующих матрице, через равные промежутки времени в течение измерительного цикла.

### 10.4 Измерение пробы

После построения градуировочных кривых измеряют фоновые и анализируемые пробы.

Периодически (например, после каждых десяти проб) проверяют точность с помощью сертифицированного стандартного образца или стандартной пробы, или образца для внутреннего контроля. В случае необходимости проводят повторную градуировку.

Некоторые элементы (например, Ag, V, Be, Bi, Li, Th, Sb) очень медленно вымываются из системы подачи пробы. Необходимо проверить наличие эффекта памяти после измерения высоких концентраций таких элементов, измеряя фоновый градуировочный раствор (6.11).

## 11 Вычисление

Массовые концентрации каждого элемента определяют с помощью программного обеспечения. Выполняют следующие шаги для каждого элемента:

- пересчитывают скорости счета с учетом соответствующих формул (см. таблицу 3);
- описание проведения расчетов концентрации для изотопов урана приведено в приложении А;
- вносят поправку скорости счета фоновых, градуировочных и измеряемых растворов и соотносят со скоростью счета внутреннего стандарта. Определяют наклон кривой и точку пересечения с ординатой;
- определяют массовые концентрации проб, используя скорости счета и градуировочную кривую;
- пересчитывают результаты, принимая во внимание массовые концентрации фоновых

градуировочных растворов, и включают в расчеты все этапы разбавления растворов. Если проба подвергалась минерализации (9.2), то используют для корректировки соответствующий фоновый раствор.

Согласно требованиям к контролю качества аналитических работ использующееся программное обеспечение при определении массовых концентраций должно быть проверено и зарегистрировано. В любом случае будет понятно, какие поправки были внесены с помощью программного обеспечения.

В качестве альтернативы, также допустимо обрабатывать исходные данные (скорости счета) с помощью проверенных прикладных программных средств для внутреннего использования.

Окончательный результат должен иметь столько значащих цифр, сколько допускает точность измерения.

Например: медь (Cu) 0,142 мг/л; кадмий (Cd) 0,50 мкг/л.

## **12 Протокол испытания**

Протокол испытания должен содержать следующую информацию:

- a) сведения об используемом методе испытания со ссылкой на настоящий стандарт;
- b) полную идентификацию пробы;
- c) результаты испытания, выраженные в соответствии с разделом 11;
- d) описание обработки пробы, если таковая проводилась;
- e) любые несоответствия настоящему стандарту, любые обстоятельства, которые могли повлиять на результаты.

Для определения изотопов урана смотрите приложение А.

Приложение А  
(обязательное)

Определение массовой концентрации изотопов урана

А.1 Общие требования

В настоящем приложении приведено описание методов измерения концентрации изотопов урана в воде (например, питьевой, поверхностной, грунтовой, сточной и выщелатах) с применением масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. На основе полученных концентраций можно провести расчеты удельной активности различных изотопов.

Для большинства целей химического мониторинга окружающей среды важным и достаточным является определение массовой концентрации урана.

Для целей мониторинга радиоактивного загрязнения окружающей среды важным является определение удельной активности каждого изотопа урана для обеспечения возможности выполнять правильную оценку дозы излучения (см. [13], [15] и [16]).

Данный метод применим ко всем типам воды с минерализацией менее 1 г/л. Можно выполнять разбавление, чтобы получить раствор с минерализацией и активностью, подходящими для проведения измерения.

Рекомендуется проводить фильтрацию через фильтр с размером пор 0,45 мкм и подкисление.

А.2 Символы и сокращения

Величина	Символ/ Сокращение	Символ единицы	Термин
Массовая концентрация	$C$	мкг/л	Масса анализируемого элемента на единицу объема пробы
Массовая концентрация раствора внутреннего стандарта	$C_T$	мкг/л	Масса элемента внутреннего стандарта на единицу объема раствора внутреннего стандарта
Масса внутреннего стандарта	$m_T$	мкг	Масса добавленного индикатора изотопного разбавления
Стандартная неопределенность	$u(C)$	единица величины $C$	Стандартная неопределенность, связанная с результатом измерения
Расширенная неопределенность	$U$	единица величины $C$	Результат умножения стандартной неопределенности на коэффициент охвата, $k$ , при $k = 1, 2, \dots$ , $U = k \cdot u(C)$
Стандартная неопределенность	$U$	единица величины $C$	
Предел обнаружения (детектирования) прибора	IDL	мкг/л	IDL – это минимальное значение, которое может быть измерено прибором при наиболее оптимальной установке и определяется посредством умножения на трехкратное стандартное отклонение, полученного при десяти повторных определениях фона (фоновой пробы)
Предел количественного определения	$xLQ$	мкг/л	$xLQ$ может быть определен посредством умножения на десятикратное стандартное отклонение, полученного при десяти повторных определениях фона
Предел количественного	$xLQ_{ins}$	мкг/л	$xLQ_{ins}$ – это $xLQ$ , выраженный в отсчетах для выбранных $m/z$

Величина	Символ/ Сокращение	Символ единицы	Термин
определения			в зависимости от фона и прибора
Предел обнаружения	LOA	мкг/л	Минимальная или максимальная концентрация анализируемого элемента, которая может быть определена с определенным уровнем точности и прецизионности
Стандартное отклонение фона	$S_{No}$		
Объем пробы	$V$	л	
Фон	$N_0$	Отсчеты	Отсчеты для заданной массы в фоновом растворе
Отсчеты	$N$	Отсчеты	Исходные отсчеты
Чистые отсчеты	$N_{net}$	Отсчеты	$N - N_0$ В случае с внутренним стандартом определяют $N_{netT}$
Отсчеты, рассчитанные при использовании изотопного разбавления	$N_{dl}$	Отсчеты	
Наклон линии регрессии	$a$	Отсчеты $\text{мкг}^{-1} \cdot \text{л}$	$N_{net} = a \cdot C + b$
Координация в точке начала линии регрессии	$b$	Отсчеты	
Поправочный коэффициент с внутренним стандартом	$c_{int}$		Корректировка для матричных эффектов пробы при добавлении внутреннего стандарта в пробу
Смещение на единицу массы	$\alpha$		
Отклонение коэффициента фракционирования	$\beta$		
Распределение изотопов в стандартном растворе $^{233}\text{U}$	$T$		Используется для изотопного разбавления
Измеренное изотопное отношение	$r$		
Истинное изотопное отношение	$R$		

### А.3 Сущность метода

ИСП-МС можно использовать для измерения массовых концентраций различных изотопов урана в пробе для испытания воды.

При необходимости результаты могут быть преобразованы в удельную активность с использованием коэффициентов преобразования, указанных в таблице А.1.

## ГОСТ ISO 17294-2

(проект, ВУ, первая редакция)

Таблица А.1 – Периоды полураспада и удельная активность изотопов урана

Изотоп урана	Период полураспада, у	Удельная активность, Бк/г
234	$2,455 (\pm 0,006) \times 10^5$	$2,312 \times 10^5$
235	$704 (\pm 1) \times 10^6$	$7,997 \times 10^4$
236	$23,43 (\pm 0,006) \times 10^6$	$2,392 \times 10^6$
238	$4,468 (\pm 0,005) \times 10^9$	$1,244 \times 10^4$

Значения распространенности 99,274 5 % для  $^{238}\text{U}$ , 0,720 0 % для  $^{235}\text{U}$  и 0,0055 % для  $^{234}\text{U}$  обычно наблюдается в природных водах.

$^{236}\text{U}$  имеет низкую распространенность в природе и обычно не измеряется в пробах воды. Но поскольку  $^{236}\text{U}$  является хорошей отличительной характеристикой для подтверждения присутствия изотопов урана в воде из антропогенных источников, иногда может потребоваться измерение данного изотопа.

Можно проводить прямое измерение пробы воды после фильтрации (через фильтр с размером пор 0,45 мкм) без специфического химического разделения.

Поскольку проводят прямое измерение пробы воды, необходима корректировка матричных эффектов при использовании внутреннего стандарта (как описано в 6.3.5 ISO 17294-1:2004). Для определения изотопного состава урана в воде обычно используют уран-233, но также можно использовать таллий-204.

Также важно оценить смещение массы и откорректировать его, если это необходимо.

Предлагаются следующие различные возможности:

- внешние градуировки с сертифицированными стандартными растворами  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}$  могут обеспечивать массовые концентрации  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}$  в пробе для испытания;

- внешние градуировки с сертифицированным стандартным раствором  $^{238}\text{U}$  могут обеспечивать концентрацию  $^{238}\text{U}$  в пробе для испытания, после чего изотопные отношения, измеренные в пробе для испытания без добавления внутреннего стандарта, обеспечивают концентрации  $^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}$  в пробе для испытания;

- изотопное разбавление с использованием  $^{233}\text{U}$  (также можно использовать  $^{236}\text{U}$  при условии, что данный изотоп отсутствует в пробе) – это еще одна возможность, при этом к пробе для испытания добавляют известное количество сертифицированного стандартного раствора чистого  $^{233}\text{U}$ , а концентрация изотопов урана основывается на изотопных отношениях.

В первом случае у лаборатории могут возникать трудности с получением трех разных чистых и сертифицированных стандартных растворов, и необходимо подготовить три градуировочные кривые внешних стандартов.

Во втором случае требуется только один сертифицированный стандартный раствор, но проба для испытания должна быть измерена дважды, сначала – с внутренним стандартом, чтобы получить массовую концентрацию  $^{238}\text{U}$ , а затем без добавления внутреннего стандарта, чтобы оценить изотопные отношения.

В последнем случае метод является более удобным, но требует корректировок наложения от изотопов природного урана ( $^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}$ ) в растворе внутреннего стандарта, смещения массы и спектральных наложений, таких как гидриды.

Примеры пределов количественного определения, которые могут быть получены с применением квадрупольного ИСП-МС, приведены в таблице А.2.

Таблица А.2 – Примеры пределов количественного определения

Изотоп	xLQ, мкг/л	xLQ, мБк/л
Уран-234	< 0,000 1	< 20
Уран-235	< 0,001	< 0,1
Уран-238	0,1	< 1

## **A.4 Реактивы**

Используют реактивы признанного аналитического качества.

### **A.4.1 Лабораторная вода**

### **A.4.2 Фон**

Разбавленный раствор кислоты используют для определения фоновых спектров для различных масс.

### **A.4.3 Сертифицированные стандартные растворы изотопов**

Сертифицированный стандартный раствор с известными изотопными отношениями для оценки смещения массы или эталонный раствор с известными изотопными отношениями используют для контрольного опыта (проводят измерения, по меньшей мере, дважды, до отбора проб и после него, при этом рекомендуется выполнять несколько повторений).

### **A.4.4 Градуировочные растворы**

Готовят данные растворы посредством последовательных разбавлений сертифицированного стандартного раствора азотной кислотой 1 % – 2 % (по объему) . Регулируют концентрации в соответствии с диапазоном измерения, для которого необходимо провести градуировку. Градуировочную кривую строят, используя не менее пяти контрольных точек (например, фоновый градуировочный раствор и четыре градуировочных раствора).

### **A.4.5 Раствор внутреннего стандарта (например, с использованием урана-233 в качестве внутреннего стандарта)**

Готовят данный раствор посредством последовательных разбавлений сертифицированного стандартного раствора азотной кислотой 1 % – 2 % (по объему) . Регулируют концентрацию в соответствии с выбранным методом валидации. В контрольную пробу добавляют известное количество данного раствора перед измерением.

### **A.4.6 Раствор для контроля качества**

Раствор с сертифицированной концентрацией урана, отличающийся от раствора, используемого для градуировки.

### **A.4.7 Аргон, газ с чистотой не менее 99,995 %.**

### **A.4.8 Разбавленная азотная кислота, например, 2 % (по объему).**

## **A.5 Оборудование**

Используют стандартное лабораторное оборудование, в том числе следующее.

### **A.5.1 Аналитические весы, с точностью до 0,1 или 0,01 мг.**

### **A.5.2 Подача аргона, с регулятором низкого давления.**

**A.5.3 Оборудование ИСП-МС с соответствующим программным обеспечением, установленное в помещении с кондиционированием воздуха.**

### **A.5.4 Устройство автоматического ввода проб (автосамплер).**

## **A.6 Отбор проб**

### **A.6.1 Общие требования**

Для определения следовых количеств урана первостепенное значение имеет предотвращение всех загрязнений или потерь. Пыль в лаборатории, примеси в реактивах и на лабораторном оборудовании, которое контактирует с пробой, являются потенциальными источниками загрязнения. Емкости для проб могут приводить к положительным или отрицательным ошибкам при определении следовых элементов посредством поверхностной десорбции или адсорбции.

Выполняют следующие этапы сохранения и подготовки (фильтрация и подкисление) при отборе проб или сразу после него.

Условия отбора проб должны соответствовать ISO 5667-1.

Важно, чтобы в лабораторию была направлена представительная проба, которая не должна быть повреждена или изменена во время транспортирования или хранения.

## ГОСТ ISO 17294-2

(проект, ВУ, первая редакция)

### А.6.2 Подготовка проб для определения растворенного урана

Фильтруют пробу через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм как можно скорее, используя стеклянную или одноразовую фильтровальную установку.

Подкисляют пробу азотной кислотой, чтобы значение pH пробы было не выше 2.

### А.6.3 Хранение

См. ISO 5667-3. Проводят анализ как можно скорее.

## А.7 Методика проведения испытания

### А.7.1 Общие требования

Выполняют инструкции, предоставляемые изготовителем прибора, и этапы, описанные в настоящем стандарте.

Для каждого анализа, проводимого на приборе, следует устанавливать чувствительность, предел обнаружения (детектирования) прибора, прецизионность и наложения для рассматриваемых масс.

Прежде чем анализировать пробу или серию проб, проводят анализ раствора для контроля качества, выполняя те же процедуры, что и при анализе пробы. Необходимо убедиться в том, что измеренное значение концентрации, не отклонилось от ожидаемого значения (в пределах диапазона измерений). Если отклонение превышает установленные пределы измерения (оптимальная чувствительность, оптимальная стабильность), то необходимо выполнить рекомендации изготовителя прибора и повторную регулировку.

Значение фонового раствора измеряют, используя ту же процедуру, что и для проб. Данное значение вычитают из значений, измеренных в пробах.

Анализ пробы начинают с очистки системы с использованием фонового раствора. Повторяют данную операцию после каждой пробы.

### А.7.2 Количественное определение

Изотопы урана можно количественно определить тремя различными способами:

- с использованием внешнего градуировочного раствора для каждого изотопа;
- с использованием внешнего градуировочного раствора для одного из изотопов (например, для  $^{238}\text{U}$ ) с внутренним стандартом и изотопными отношениями для определения других изотопов урана;
- с использованием раствора внутреннего стандарта и корректировок (изотопное разбавление).

### А.7.3 Внешняя градуировка

Готовят градуировочные растворы, добавляя внутренний стандарт (можно использовать  $^{233}\text{U}$  или стабильный таллий).

Формулы градуировочных кривых определяют посредством линейной регрессии, используя метод наименьших квадратов.

Проводят анализ растворов для контроля качества для валидации внешней градуировки.

Проводят измерения проб.

Общую концентрацию урана иногда количественно определяют с помощью градуировки  $^{238}\text{U}$ . Затем рекомендуется проверять идентичность изотопных составов пробы и рабочего раствора, в противном случае необходимо выполнять корректировку.

### А.7.4 Внешняя градуировка для $^{238}\text{U}$ и изотопных отношений

Готовят градуировочные растворы для  $^{238}\text{U}$ , добавляя, например,  $^{233}\text{U}$  в качестве внутреннего стандарта. Можно также выбирать стабильные элементы, такие как Tl.

Формулу градуировочной кривой для  $^{238}\text{U}$  определяют посредством линейной регрессии, используя метод наименьших квадратов.

Проводят анализ стандартного раствора для валидации внешней градуировки.

Пробу для испытания измеряют дважды: первый раз – с  $^{233}\text{U}$  в качестве внутреннего индикатора для корректировки матричных эффектов, чтобы определить концентрацию  $^{238}\text{U}$ , второй раз – без  $^{233}\text{U}$ , чтобы определить изотопные отношения.

### А.7.5 Внутренняя градуировка посредством изотопного разбавления

Концентрация урана будет количественно определяться в отношении изотопного состава стандартного раствора  $^{233}\text{U}$  и концентрации, поступающей в пробы.



Изотопные отношения в стандартном растворе с индикатором должны отличаться от изотопных отношений в пробе для испытания.

Масса добавленного индикатора  $^{233}\text{U}$  должна быть приближена к одному из изотопов урана в пробе для испытания.

Проводят измерения проб.

Поскольку сертифицированный стандартный раствор  $^{233}\text{U}$  не является абсолютно чистым, примеси природных изотопов урана следует количественно определять с точностью, а также следует проводить корректировки с учетом смещения массы.

## А.8 Выражение результатов

### А.8.1 Общие требования

Результаты выражают в виде массовой концентрации с их соответствующей неопределенностью. Коэффициент охвата указывают при представлении результатов.

Если разбавления были выполнены, то к значениям пробы применяют соответствующий коэффициент.

Результат выражают как предполагаемую оценку «истинного» значения, с которым связана неопределенность, сама по себе представляющая комбинацию элементарных неопределенностей.

### А.8.2 Оценка смещения массы

Смещение массы является основополагающим понятием в масс-спектрометрии, и пользователь настоящего стандарта должен учитывать его при расчетах, чтобы обеспечить надлежащую точность измерения. Это является систематической ошибкой, создаваемой прибором. Тем не менее, смещение массы может быть небольшим для тяжелых ионов, так как они лучше фокусируются через отделяющий конус после пробоотборного конуса.

Отклонение коэффициента фракционирования,  $\beta$ , может быть определено как функция различных исследуемых масс. Истинное отношение изотопов А и В ( $R$ ) может быть выражено из измеренного отношения ( $r$ ) различными отношениями, называемыми линейным законом, степенным законом, кинетическим законом, законом равновесия или обобщенным степенным законом.

Смещение на единицу массы,  $\alpha$ , определено при измерении сертифицированного раствора или эталонного раствора с использованием стандартного ограничения. Ниже приведены два примера:

Линейный закон, выраженный формулой (А.1):

$$\frac{r}{R} = 1 + \alpha \Delta m \quad (\text{А.1})$$

Экспоненциальный (кинетический) закон, выраженный формулой (А.2):

$$\beta = \ln\left(\frac{R}{r}\right) / \ln(m_A/m_B) \quad (\text{А.2})$$

Степенной закон, выраженный формулой (А.3):

$$R = r \left( \frac{m_A}{m_B} \right)^\beta \quad (\text{А.3})$$

Линейный закон обычно используют для определения концентрации изотопов урана в воде.

В дальнейшем исходные отсчеты будут корректироваться с учетом смещения массы, если это необходимо.

Соответствующую неопределенность следует определять в зависимости от выбранного закона (см. [6]).

### А.8.3 Внешняя градуировка

Строят градуировочную кривую по серии рабочих растворов с известными и возрастающими концентрациями, включая ожидаемые концентрации (не менее пяти точек, т.е. четыре разных массовых концентрации и фоновый раствор), которая выражена формулой (А.4):

$$N_{\text{net}} = a \cdot C + b \quad (\text{А.4})$$

## ГОСТ ISO 17294-2

(проект, ВУ, первая редакция)

Рекомендуется, чтобы массовая концентрация в пробе была очень близка к центруиду кривой для минимизации стандартной неопределенности, связанной с градуировочной кривой.

Формулу градуировочной кривой определяют методом наименьших квадратов. Строят градуировочную кривую по изотопу, который может быть измерен в стандарте.

Кроме того, необходимо использовать внутренний стандарт (например, уран-233), чтобы скорректировать флуктуации сигнала. В случаях использования внутреннего стандарта, вводится корректировочный коэффициент,  $\alpha$ . Данная корректировка применяется с помощью программного обеспечения.

Массовую концентрацию изотопов урана, мкг/л, определяют по формулам (A.5) и (A.6):

$$\rho\left({}^{23i}\text{U}\right) = \frac{N_{\text{net}}\left({}^{23i}\text{U}\right) - b}{a} \quad (\text{A.5})$$

$$N_{\text{net}}\left({}^{23i}\text{U}\right) = c_{\text{int}} \times N\left({}^{23i}\text{U}\right) - N_0\left({}^{23i}\text{U}\right) \quad (\text{A.6})$$

при  $i = 4, 5, 6$  или  $8$  в зависимости от количественно определяемого изотопа урана.

### A.8.4 Внешняя градуировка и изотопные отношения

Массовую концентрацию  ${}^{238}\text{U}$  определяют, как указано в разделе 8.

Концентрацию  ${}^{238}\text{U}$ , мкг/л, определяют по формулам (A.7) и (A.8):

$$\rho\left({}^{238}\text{U}\right) = \frac{N_{\text{net}}\left({}^{238}\text{U}\right) - b}{a} \quad (\text{A.7})$$

$$N_{\text{net}}\left({}^{238}\text{U}\right) = c_{\text{int}} \times N\left({}^{238}\text{U}\right) - N_0\left({}^{238}\text{U}\right) \quad (\text{A.8})$$

Затем изотопные отношения используют для определения концентрации других изотопов на основе отсчетов, полученных в пробе для испытания, измеренной без внутреннего стандарта, по формуле (A.9):

$$\rho\left({}^{23i}\text{U}\right) = \rho\left({}^{238}\text{U}\right) \times \frac{N_{\text{net}}\left({}^{23i}\text{U}\right)}{N_{\text{net}}\left({}^{238}\text{U}\right)} \times \frac{1}{\left[1 + \alpha_{(i-8)}\right]} \quad (\text{A.9})$$

при  $i = 4, 5$  или  $6$  в зависимости от количественно определяемого изотопа урана.

### A.8.5 Внутренняя градуировка посредством изотопного разбавления

Уран-233 обычно используется в качестве индикатора изотопного разбавления: известное количество  ${}^{233}\text{U}$ , обычно определяемое взвешиванием, добавляют к каждой пробе и используют для расчета концентрации других изотопов урана, присутствующих в пробе.

Массовую концентрацию изотопов урана, мкг/л, определяют по формуле (A.10):

$$\rho\left({}^{23i}\text{U}\right) = \frac{m\left({}^{23i}\text{U}\right)}{V} \quad (\text{A.10}),$$

используя формулу (A.11):

$$m\left({}^{23i}\text{U}\right) = m_T \times \frac{N_{\text{net}}\left({}^{23i}\text{U}\right)}{N_{\text{net}}\left({}^{233}\text{U}\right)} \times \frac{1}{\left[1 + \alpha_{(i-3)}\right]} \quad (\text{A.11})$$

и значение  $N_{\text{net}}$ , которое выражается формулой (A.12) для различных изотопов, подлежащих анализу, и индикатора изотопного разбавления:

$$N_{\text{net}} = N_{\text{dl}} - N_0 \quad (\text{A.12})$$

используя формулу (A.13):

$$N_{dl}({}^{23i}\text{U}) = N({}^{23i}\text{U}) - N_{\text{net}}({}^{233}\text{U}) \times T({}^{23i}\text{U}) \quad (\text{A.13})$$

где  $T({}^{23i}\text{U})$  – это скорость изотопа  $23i$  ( $i = 4, 5, 6$  или  $8$ ), присутствующего в качестве примеси в используемом индикаторе.

Данная корректировка является особенно существенной для измерения урана-234 посредством изотопного разбавления.

## А.9 Неопределенности

### А.9.1 Неопределенности, связанные с внешней градуировкой

Неопределенность измерения выражают в отношении ошибки, связанной с градуировкой, и ошибки, связанной с измерением, по формуле (A.14):

$$u\left[C({}^{23i}\text{U})\right] = \left[u^2(\text{cal}) + u^2\left(N_{\text{net}}({}^{23i}\text{U})\right)\right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.14})$$

с использованием формулы (A.15):

$$u\left(N_{\text{net}}({}^{23i}\text{U})\right) = \left[\left(N({}^{23i}\text{U})\right)^2 \times u^2(c_{\text{int}}) + c_{\text{int}}^2 \times u^2\left(N({}^{23i}\text{U})\right) + u^2\left(N_0({}^{23i}\text{U})\right)\right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.15})$$

### А.9.2 Внешняя градуировка и изотопные отношения

Для массовой концентрации  ${}^{238}\text{U}$  неопределенность выражают, как указано в А.9.1.

Для других изотопов неопределенность выражают по формуле (A.16):

$$u\left[\rho({}^{23i}\text{U})\right] = \left[u_{\text{rel}}^2\left[\rho({}^{238}\text{U})\right] + u_{\text{rel}}^2\left[N_{\text{net}}({}^{23i}\text{U})/N_{\text{net}}({}^{238}\text{U})\right] + u_{\text{rel}}^2\left[1/\left(1 + \alpha_{(i-8)}\right)\right]\right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.16})$$

### А.9.3 Изотопное разбавление

Неопределенность измерения выражают по формуле (A.17):

$$u\left[C({}^{23i}\text{U})\right] = \left[u_{\text{rel}}^2\left[m({}^{23i}\text{U})\right] + u_{\text{rel}}^2(V)\right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.17})$$

с использованием формулы (A.18):

$$u\left[C({}^{238}\text{U})\right] = \left[u_{\text{rel}}^2\left(C(m_T)\right) + u_{\text{rel}}^2\left[N_{\text{net}}({}^{238}\text{U})/N_{\text{net}}({}^{233}\text{U})\right] + u_{\text{rel}}^2\left[1/\left(1 + \alpha_{(i-3)}\right)\right]\right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.18})$$

### А.9.4 Предел обнаружения (детектирования) прибора

Предел обнаружения (детектирования) прибора для заданной массы получают на основе расширения стандартного отклонения, связанного с измерениями 10 рабочих частей фоновой пробы.

Предел обнаружения (детектирования) (DL) выражают в микрограмм на литр посредством деления IDL (эквивалентно трехкратным отклонениям фоновых отсчетов) на наклон линии регрессии при внешней градуировке, по формуле (A.19):

$$\text{DL}({}^{23i}\text{U}) = \left[3s_{N_0}({}^{23i}\text{U})\right] / a \quad (\text{A.19})$$

В случае изотопного разбавления (например, с  ${}^{233}\text{U}$ ) формула становится такой, как формула (A.20):

$$DL = \rho_T \times \frac{IDL_{ins}({}^{23i}U)}{N_{netT}} \quad (A.20)$$

#### А.9.5 Предел количественного определения

Предел количественного определения для заданной массы можно оценить как десятикратное стандартное отклонение, связанное с измерениями 10 рабочих частей фоновой пробы, по формуле (A.21):

$$xLQ_{ins}({}^{23i}U) = 10s_{N_0}({}^{23i}U) \quad (A.21)$$

Предел количественного определения может быть выражен в микрограмм на литр посредством деления  $xLQ$  на наклон линии регрессии при внешней градуировке, по формуле (A.22):

$$xLQ({}^{23i}U) = 10s_{N_0}({}^{23i}U) / a \quad (A.22),$$

а в случае изотопного разбавления (например, с  ${}^{233}U$ ) – по формуле (A.23):

$$xLQ = \rho_T \times \frac{LQ_{ins}({}^{23i}U)}{N_{netT}} \quad (A.23)$$

#### А.10 Протокол испытания

Протокол испытания должен соответствовать требованиям ISO/IEC 17025 и содержать следующую информацию:

- ссылку на выполняемую процедуру оценки и измерения;
- идентификацию пробы;
- результат испытания,  $C \pm k \cdot u(C)$  или  $C \pm U$ , с соответствующим значением  $k$  и единицы, в которых выражается результат.

Может быть предоставлена дополнительная информация:

- предел применения;
- любая соответствующая информация, которая может повлиять и/или разъяснить результаты;
- при необходимости массовые концентрации могут быть преобразованы в удельную активность, Бк/л.

## Приложение В (обязательное)

### Описание матриц проб, использованных для межлабораторного испытания

#### В.1 Поверхностная вода

Проба поверхностной воды для межлабораторного испытания (см. таблицу С.1) была взята из небольшого ручья «Майце», который расположен в долине немецкой горной цепи Гарц (Нижняя Саксония). Проба была гомогенизирована и отфильтрована через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, подкислена концентрированной азотной кислотой 1 % (по объему). Количественно были определены следующие матричные элементы (см. таблицу В.1):

Таблица В.1 – Матрица – поверхностная вода, использованная для межлабораторного испытания

Параметры и ионы	Единицы измерений	Результаты
Значение pH		6,2
Электрическая проводимость (25 °С)	мкСм/см	310
Кальций ( $\text{Ca}^{2+}$ )	мг/л	30,0
Магний ( $\text{Mg}^{2+}$ )	мг/л	4,6
Натрий ( $\text{Na}^+$ )	мг/л	41,0
Калий ( $\text{K}^+$ )	мг/л	5,6
Железо ( $\text{Fe}^{2+}$ )	мг/л	1,7
Хлорид ( $\text{Cl}^-$ )	мг/л	25,0
Сульфат ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	мг/л	28,0
Нитрат ( $\text{NO}_3^-$ )	мг/л	10,5
Гидрокарбонат ( $\text{HCO}_3^-$ )	мг/л	141

Были использованы в соответствующих растворах элементов (см. 6.7) следующие элементы:

- мышьяк;
- бериллий;
- висмут;
- кадмий;
- цезий;
- хром;
- галлий;
- селен;
- таллий;
- уран.

#### В.2 Матрица «синтетический стандарт»

Матрица «синтетический стандарт» для межлабораторного испытания (таблица С.3) была приготовлена разбавлением соответствующих растворов элементов (см. 6.7). В раствор добавили соляную кислоту (см. 6.3) из расчета 10 мл соляной кислоты на литр раствора, затем разбавили водой (см. 6.1) до необходимого объема.

Приложение С  
(справочное)

Данные о результативности

Межлабораторное испытание было проведено в Германии в 1997 г. Результаты приведены в таблицах С.1 – С.3. Описание матриц проб приведено в приложении В.

Независимое межлабораторное испытание в отношении изотопов урана было проведено во Франции в 2013 г. Результаты, полученные в ходе испытания, приведены в таблице С.4.

Таблица С.1 – Данные о результативности – матрица «поверхностная вода»<sup>a,b</sup>

Элемент	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> , %	$\bar{x}$ , мкг/л	<i>s<sub>R</sub></i> , мкг/л	<i>C<sub>V,R</sub></i> , %	<i>s<sub>r</sub></i> , мкг/л	<i>C<sub>V,r</sub></i> , %
As	37	145	3,3	6,90	0,954	13,8	0,432	6,3
Ba	38	149	5,7	41,1	2,53	6,1	1,04	2,5
Cd	37	147	5,2	5,75	0,491	8,5	0,234	4,1
Co	38	151	2,6	2,33	0,269	11,6	0,140	6,0
Cr	38	151	0,0	3,39	0,634	18,7	0,294	8,7
Cu	38	151	2,6	26,7	2,02	7,6	0,93	3,5
Mn	39	155	2,5	205,0	13,2	6,4	5,9	2,9
Mo	38	150	2,6	4,45	0,402	9,0	0,187	4,2
Ni	35	137	11,0	5,44	0,786	14,5	0,397	7,3
Pb	39	155	2,5	13,6	1,13	8,3	0,64	4,7
Sn	34	132	3,6	1,19	0,241	20,3	0,157	13,2
Sr	40	158	0,0	117,0	8,1	6,9	3,4	3,0
Tl	31	124	8,1	0,272	0,046 0	16,9	0,029 2	10,7
V	33	129	8,5	1,15	0,311	27,0	0,121	10,5
Zn	36	143	7,7	27,6	2,56	9,3	1,43	5,2

*l* – число лабораторий  
*n* – число измерений  
*o* – процент выбросов  
 $\bar{x}$  – общее среднее значение  
*s<sub>R</sub>* – стандартное отклонение воспроизводимости  
*C<sub>V,R</sub>* – коэффициент вариации воспроизводимости  
*s<sub>r</sub>* – стандартное отклонение повторяемости  
*C<sub>V,r</sub>* – коэффициент вариации повторяемости  
<sup>a</sup> Сурьма (средняя концентрация 0,33 мкг/л) и цирконий (средняя концентрация 0,98 мкг/л) были измерены в матрице поверхностной воды. В обоих случаях удовлетворительный коэффициент вариации воспроизводимости не был достигнут.  
<sup>b</sup> Все приведенные результаты относятся к определению массовой концентрации растворенных элементов (см. 9.1).

**ГОСТ ISO 17294-2**  
(проект, ВУ, первая редакция)

Таблица С.2 – Данные о результативности – матрица, подвергавшаяся минерализации царской водкой (см. ISO 15587-1)

Элемент	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> , %	$\bar{x}$ , мкг/л	<i>s<sub>R</sub></i> , мкг/л	<i>C<sub>V,R</sub></i> , %	<i>s<sub>r</sub></i> , мкг/л	<i>C<sub>V,r</sub></i> , %
As	37	145	3,3	20,1	4,36	21,7	1,44	7,2
Ba	37	147	7,0	437,0	19,6	4,5	11,7	2,7
Cd	37	141	5,4	2,11	0,542	25,7	0,227	10,8
Co	39	154	2,5	145,0	8,4	5,8	5,7	3,9
Cr	38	151	5,0	363,0	24,1	6,6	12,3	3,4
Cu	38	150	5,1	3 334,0	239,6	7,2	117,0	3,5
Mn	39	155	2,5	1 029,0	73,2	7,1	36,4	3,5
Mo	39	154	2,5	15,2	1,14	7,5	0,57	3,7
Ni	37	146	8,2	184,0	17,4	9,4	7,2	3,9
Pb	37	146	7,6	793,0	49,0	6,2	27,9	3,5
Sb	36	143	7,7	170,0	12,5	7,4	5,5	3,2
Sn	38	150	2,6	415,0	37,4	9,0	16,3	3,9
Sr	40	155	1,3	89,9	6,21	6,9	3,37	3,8
Tl	29	112	8,9	0,276	0,076 5	27,7	0,049 4	17,9
V	36	140	5,4	44,0	8,87	20,2	2,06	4,7
Zn	38	150	2,6	711,0	58,1	8,2	32,9	4,6
Zr	31	117	7,1	2,87	0,752	26,2	0,403	14,0

Пр и м е ч а н и е – Расшифровка символов – см. таблицу С.1.

Таблица С.3 – Данные о результативности и степени извлечения – матрица «синтетический стандарт»

Элемент	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> , %	<i>X</i> , мкг/л	$\bar{x}$ , мкг/л	<i>η</i> , %	<i>s<sub>R</sub></i> , мкг/л	<i>C<sub>V,R</sub></i> , %	<i>s<sub>r</sub></i> , мкг/л	<i>C<sub>V,r</sub></i> , %
As	37	146	5,2	192,0	186,0	97,1	14,8	7,9	6,4	3,4
Ba	37	147	7,5	8,0	7,90	98,8	0,580	7,3	0,319	4,0
Cd	34	135	12,9	2,0	1,98	99,1	0,190	9,6	0,135	6,8
Co	40	159	0,0	42,0	41,5	98,8	3,02	7,3	1,55	3,7
Cr	36	142	7,8	9,0	9,35	103,9	1,986	21,2	0,721	7,7
Cu	39	155	0,0	48,0	48,2	100,3	3,83	8,0	1,64	3,4
Mn	39	155	2,5	97,0	95,3	98,2	6,52	6,8	3,05	3,2
Mo	37	146	8,2	7,0	6,85	97,8	0,474	6,9	0,256	3,7
Ni	40	157	1,3	93,0	91,2	98,0	8,55	9,4	3,91	4,3
Pb	36	142	8,4	6,0	6,43	107,2	0,491	7,6	0,287	4,5
Sb	39	154	0,0	114,0	114,0	99,9	11,1	9,8	4,0	3,5
Sn	38	149	3,2	120,0	117,0	97,9	8,4	7,1	4,2	3,5
Sr	40	157	1,3	24,0	23,3	97,1	1,66	7,1	1,07	4,6
Tl	31	121	14,8	0,9	0,892	99,1	0,059 7	6,7	0,041 9	4,7
V	35	138	12,7	245,0	240,0	97,9	26,9	11,2	11,3	4,7
Zn	39	155	0,0	183,0	188,0	102,5	17,2	9,2	7,1	3,8
Zr	31	119	7,8	4,0	4,47	111,8	0,967	21,6	0,334	7,5

*X* – приписанное значение величины  
*η* – степень извлечения  
Пр и м е ч а н и е – Расшифровка других символов – см. таблицу С.1.

**ГОСТ ISO 17294-2***(проект, ВУ, первая редакция)*Таблица С.4 – Данные о результативности в отношении изотопов урана – матрица «минеральная вода»  
(природная минеральная вода, бутилированная, без углекислого газа)

Элемент	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> , %	$\bar{x}$ , мкг/л	<i>s<sub>R</sub></i> , мкг/л	<i>C<sub>V,R</sub></i> , %
U	8	8	0	14,6	0,42	2,9
Изотоп	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> , %	$\bar{x}$ , Бк/л	<i>s<sub>R</sub></i> , Бк/л	<i>C<sub>V,R</sub></i> , %
<sup>234</sup> U	8	8	0	0,255	0,021	8,17
<sup>235</sup> U	8	8	0	0,008 3	0,000 19	2,26
<sup>238</sup> U	8	8	0	0,179	0,005 5	3,08



Приложение Д.А  
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов  
межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ISO 3696	IDT	ГОСТ ISO 3696—2013 «Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы контроля»
ISO 5667-1	—	*
ISO 5667-3	—	*
ISO 8466-1	—	*
ISO 15587-1	—	*
ISO 15587-2	—	*
ISO 17294-1	—	*

\*Соответствующие межгосударственные стандарты отсутствуют. До их принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык международных стандартов. Официальные переводы данных международных стандартов находятся в Национальном Фонде технических нормативных правовых актов Республики Беларусь.

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:  
- IDT — идентичные стандарты.

### Библиография

- [1] ISO 7027-1 Water quality — Determination of turbidity — Part 1: Quantitative methods (Качество воды. Определение мутности. Часть 1. Количественные методы)
- [2] ISO/TS 13530 Water quality — Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis (Качество воды. Руководство по аналитическому контролю качества для химического и физико-химического анализа воды)
- [3] De Bievre, P. and Barnes, I.L. Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 1985, 65 pp. 211 – 230 ((Международный журнал масс-спектрометрии и ионных процессов)
- [4] Adams, F., Gijbels, R. and Grieken, van R. Chemical Analysis, Volume 95. A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications, Inorganic Mass Spectrometry. John Wiley and Sons, New York (1988) (Химический анализ)
- [5] Gray, A.L. Application of Plasma Source Mass Spectrometry II. Grenville-Holland, G, and Eaton, A.N., (Eds.), The Royal Society of Chemistry (RSC) (1993) ISBN 0-85186-465-1 (Применение масс-спектрометрии с плазменными источниками II)
- [6] Date, A.R. and Gray, A.L. eds. Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Blackie & Son Ltd., London, 1989 (Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой)
- [7] Jarvis, K.E., Gray, A.L. Houk, R.S. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Blackie, Glasgow, London, 1992 (Руководство по масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой)
- [8] Montaser A. ed. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Wiley VCH New York, 1998 (Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой)
- [9] Thompson, M. and Walsh, J.N. Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry, Blackie & Son Ltd., London, Second Edition, 1989 (Руководство по спектрометрии с индуктивно связанной плазмой)

УДК

МКС 13.060.50

IDT

Ключевые слова: качество воды, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, определение элементов, изотопы урана

Научно-производственное республиканское унитарное предприятие  
«Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)

Директор



И.И.Осмола

Заместитель директора  
по техническому нормированию,  
стандартизации и информатизации



А.Г.Скуратов

Начальник отдела  
технического нормирования  
и стандартизации пищевой  
и сельскохозяйственной продукции



Л.М.Скорина

Начальник сектора  
отдела технического нормирования  
и стандартизации пищевой  
и сельскохозяйственной продукции



К.А.Родригес

Инженер 2 категории  
отдела технического нормирования  
и стандартизации пищевой  
и сельскохозяйственной продукции



Е.В.Мотыль