

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»



Научный совет по
аналитическим методам

Химические и спектральные методы
Методика № 172 - С

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ, ТИТАНА, АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА,
КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ, МАРГАНЦА ПЛАМЕННЫМ АТОМНО-
АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ
МИНЕРАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

(редакция 2005 г.)

Отраслевая методика III категории точности

10 ИЮН 2008

ФГУП «УРАНГЕО»

Москва 125080



[Handwritten signature]

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»



Научный совет по
аналитическим методам

Химические и спектральные методы
Методика № 172 - С

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ, ТИТАНА, АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА,
КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ, МАРГАНЦА ПЛАМЕННЫМ АТОМНО-
АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ
МИНЕРАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

(редакция 2005 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2006

№ 172-С ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ, ТИТАНА, АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА, КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ, МАРГАНЦА ПЛАМЕННЫМ АТОМНО-АБСОРЦИОННЫМ МЕТОДОМ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ МИНЕРАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

РАЗРАБОТАНА: Всесоюзным научно-исследовательским институтом минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ВИМС)

ИСПОЛНИТЕЛИ: М.А. Воронкова, В.Н. Пятова, В.С. Воробьев, Н.А. Степанова, Л.М. Костокова, Т.А. Буткина, В.С. Воскресенская

РАССМОТРЕНА И РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ: Научным советом по аналитическим методам (НСАМ) при ФГУП «ВИМС» (протокол № 35 от 27.03.1980 г.)

ДОПОЛНЕНА И АКТУАЛИЗИРОВАНА: ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГУП «ВИМС»), 2005 г. (протокол № 90 от 27.10.2005 г.)

УТВЕРЖДЕНА: Федеральным научно-методическим центром лабораторных исследований и сертификации минерального сырья (ФНМЦ МПР)

Руководитель ФНМЦ МПР А.А.Рогожин

Методика переработана в соответствии с ГОСТ 8.563-96 и ОСТ 41-08-205-04.

Право тиражирования и распространения принадлежит Федеральному научно-методическому центру лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС».

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ, ТИТАНА, АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА, КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ, МАРГАНЦА ПЛАМЕННЫМ АТОМНО-АБСОРЦИОННЫМ МЕТОДОМ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ МИНЕРАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для определения содержаний оксидов кремния, титана, алюминия, железа, кальция, магния и марганца в горных породах, рудном и нерудном минеральном сырье, продуктах его обогащения и переработки, отвалах, отходах минерального происхождения строительного и теплоэнергетического производства, почвах, донных отложениях, золе растений после переведения твердого образца в раствор.

Диапазоны массовых долей определяемых оксидов элементов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон определяемых содержаний

Оксид определяемого элемента	Диапазон массовых долей	
	%	мг/кг
SiO ₂	0,5 – 50,0	5 000 – 500 000
Fe ₂ O ₃ обм	0,05 – 40,0	500 – 400 000
Al ₂ O ₃	0,1 – 30,0	1 000 – 300 000
CaO	0,1 – 30,0	1 000 – 300 000
MgO	0,05 – 40,0	500 – 400 000
TiO ₂	0,1 – 5,0	1 000 – 50 000
MnO	0,005 – 5,0	50 – 50 000

1. СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА.

Методика атомно-абсорбционного определения породообразующих элементов (кремния, титана, алюминия, железа, кальция, магния и марганца) заключается в разложении анализируемого образца сплавлением со смесью соды и буры или смесью кислот (H₂SO₄ + HNO₃ + HF), распылении полученного раствора в воздушно-ацетиленовое пламя или в пламя смеси оксида азота (I) и ацетилена и измерении величины поглощения резонансного излучения нейтральными атомами определяемых элементов, образующимися в процессе атомизации пробы. Источником резонансного излучения служат спектральные лампы, излучающие спектры определяемых элементов.

При введении раствора в плазму пламени в течение короткого времени пребывания атомов в зоне, просвечиваемой резонансным излучением, происходят сложные термохимические процессы: испарение

растворителя, плавление твердых частиц, испарение образца, диссоциация молекул с образованием нейтральных атомов, возбуждение и ионизация атомов [1].

В пламени также возможно образование новых молекул и радикалов в результате взаимодействия определяемых элементов с компонентами матрицы и с содержащимися в пламени радикалами (O, OH, CH₃, CN и др.).

В стационарном состоянии все эти процессы находятся в относительном равновесии. При изменении состава раствора проб, состава горючей смеси, высоты аналитической зоны пламени изменяется концентрация и распределение свободных атомов в объеме пламени [2]. Это относится в основном к элементам, образующим труднорастворимые соединения. В их число входят кремний, алюминий, титан, кальций, магний. При определении этих элементов нужно строго соблюдать условия измерения абсорбции элементов. Небольшие отклонения от оптимальных условий измерения вызывают значительные изменения величины абсорбции.

В инструкции приведены условия измерения абсорбции элементов для приборов с однократным прохождением луча от спектральной лампы через пламя. При использовании приборов с многократным прохождением луча света через пламя ряд величин (высоту аналитической зоны пламени, взаимные влияния элементов раствора) надо уточнять [3, 4].

Измерение абсорбции кремния, титана, алюминия проводят в обогащенном горючем пламени оксид азота (I) – ацетилен, (режим «красная корона»), а кальций и магний - в обедненном горючим пламени оксид азота - ацетилен.

Измерение абсорбции кальция и магния в пламени воздух – ацетилен возможно, но необходимо учитывать, что в этом случае влияния состава раствора на абсорбцию проявляются сильнее.

Абсорбцию железа и марганца измеряют в пламени ацетилен-воздух. Анализируемые растворы должны быть 0,7М по соляной кислоте т.к. в интервале концентраций от 0,5М до 1,0М величина абсорбции всех определяемых элементов постоянна.

Концентрация соляной кислоты 0,7М в анализируемом растворе является также оптимальной для удержания кремниевой кислоты в растворе [5]. Для подавления ионизации элементов в пламени в анализируемый раствор вводят соли натрия. Для предотвращения образования в пламени труднорастворимых соединений в анализируемый раствор вводят конкурирующий реагент – соли лантана. 1 см³ анализируемого раствора 0,7М по соляной кислоте должен содержать 1-3 мг натрия и 10 мг лантана.

Концентрации порообразующих и сопутствующих элементов, до которых они не влияют на величину абсорбции определяемых элементов, приведены в таблицах 2 и 3. (Прибор Перкин-Элмер, модель 503).

Если содержания или соотношения сопутствующих элементов в анализируемых растворах превышают указанные в таблицах 2 и 3, то используют следующие способы по устранению взаимных влияний элементов:

- градуировочные и анализируемые растворы уравнивают по содержанию мешающих элементов;
- используют градуировочные растворы, приготовленные из стандартных образцов состава (СОС), близких по составу к пробам;
- дополнительно разбавляют анализируемый раствор.

Таблица 2

Взаимные влияния определяемых и сопутствующих элементов в растворах 0,7М по соляной кислоте, содержащих в 1 см³ 2,7 мг натрия и 10 мг лантана

Пламя: оксид азота (I) – ацетилен.

Определяемые элементы, мкг/см ³	Концентрация оксидов элементов, мг/см ³			
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
SiO ₂ >20	—	0,4	1,0	0,5
TiO ₂ > 20	0,8	—	0,20	0,8
Al ₂ O ₃ > 10	0,7	0,2	—	1,0
Fe ₂ O ₃ > 2	1,0	1,0	2,0	—
CaO> 2	0,4	0,4	CaO:Al ₂ O ₃ 1:200	1,0
MgO> 0,5	0,5	0,4	MgO:Al ₂ O ₃ 1:300	2,0
MnO> 1	1,0	1,0	2,8	3,0

Продолжение таблицы 2

Определяемые элементы, мкг/см ³	Концентрация оксидов элементов, мг/см ³			
	CaO	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃
SiO ₂ >20	0,7	0,7	1,0	0,2
TiO ₂ > 20	0,8	0,6	1,0	0,2
Al ₂ O ₃ > 10	1,0	1,0	1,0	0,2
Fe ₂ O ₃ > 2	2,0	2,5	1,0	0,3
CaO> 2	-	2,5	2,0	0,3
MgO> 0,5	2,0	-	2,0	0,2
MnO> 1	1,0	1,0	-	0,3

Таблица 3
Взаимные влияния определяемых и сопутствующих элементов в растворах 0,7М по соляной кислоте, содержащих в 1 см³ 2,7 мг натрия и 10 мг лантана
Пламя: воздух – ацетилен.

Определяемые элементы, мкг/см ³	Содержание оксидов элементов, мг/см ³			
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Fe ₂ O ₃ > 2	1,0	1,0	2,0	—
CaO > 2	0,2	0,2	CaO:Al ₂ O ₃ 1:200	1,0
MgO > 0,5	0,3	0,2	MgO:Al ₂ O ₃ 1:300	1,0
MnO > 1,0	1,0	1,0	2,0	2,0

Продолжение таблицы 3

Определяемые элементы, мкг/см ³	Концентрация оксидов элементов, мг/см ³			
	CaO	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃
Fe ₂ O ₃ > 2	2,0	2,5	2,0	0,3
CaO > 2	-	2,0	1,0	0,2
MgO > 0,5	2,0	-	1,0	0,2
MnO > 1,0	2,0	2,0	-	0,5

2. ЗНАЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ.

Методика количественного химического анализа обеспечивает с вероятностью $P = 0,95$ получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 4.

Указанные в таблице погрешности соответствуют требованиям к точности, принятым в МПР РФ [10].

Таблица 4
Диапазон измерений, значение характеристики погрешности измерений при доверительной вероятности $P=0,95$.

Диапазон измерений, мг/кг	Характеристики погрешности измерений (границы интервала, в котором находятся погрешности измерений)			
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
от 50 до 100 вкл.	—	—	—	—
св. 100 до 200 вкл.	—	—	—	—
св. 200 до 500 вкл.	—	—	—	—
св. 500 до 1000 вкл.	—	—	—	0,49C
св. 1000 до 2000 вкл.	—	0,28C	0,49C	0,41C
св. 2000 до 5000 вкл.	—	0,22C	0,39C	0,33C
св. 5000 до 10 000 вкл.	0,24C	0,18C	0,29C	0,26C
св. 10 000 до 20 000 вкл.	0,18C	0,14C	0,22C	0,20C
св. 20 000 до 50 000 вкл.	0,13C	0,11C	0,16C	0,14C
св. 50 000 до 100 000 вкл.	0,10C	—	0,11C	0,08C
св. 100 000 до 200 000 вкл.	0,06C	—	0,07C	0,04C
св. 200 000 до 300 000 вкл.	0,04C	—	0,06C	0,03C
св. 300 000 до 400 000 вкл.	0,03C	—	—	0,02C
св. 400 000 до 500 000 вкл.	0,02C	—	—	—

Продолжение таблицы 4

Диапазон измерений, мг/кг	Характеристики погрешности измерений (границы интервала, в котором находятся погрешности измерений)		
	CaO	MgO	MnO
от 50 до 100 вкл.	—	—	0,55C
св. 100 до 200 вкл.	—	—	0,47C
св. 200 до 500 вкл.	—	—	0,41C
св. 500 до 1000 вкл.	—	0,53C	0,33C
св. 1000 до 2000 вкл.	0,41C	0,41C	0,22C
св. 2000 до 5000 вкл.	0,31C	0,31C	0,16C
св. 5000 до 10 000 вкл.	0,24C	0,25C	0,10C
св. 10 000 до 20 000 вкл.	0,18C	0,18C	0,07C
св. 20 000 до 50 000 вкл.	0,13C	0,13C	0,06C
св. 50 000 до 100 000 вкл.	0,10C	0,09C	—
св. 100 000 до 200 000 вкл.	0,06C	0,07C	—
св. 200 000 до 300 000 вкл.	0,04C	0,05C	—
св. 300 000 до 400 000 вкл.	—	0,04C	—
св. 400 000 до 500 000 вкл.	—	—	—

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерения.

- Атомно-абсорбционный спектрофотометр любого типа. Прибор должен быть поверен.
- Спектральные лампы любого типа, излучающие спектр определяемых элементов.
- Весы лабораторные аналитические любого типа, 2-го класса точности, ГОСТ 24104.
- Весы технические лабораторные, 4-го класса точности, ГОСТ 24104.
- Колбы мерные 1-100 (250, 500, 1000)-2, ГОСТ 1770.
- Пипетки 2-2-5 (10, 20, 50), ГОСТ 20292;
- Пипетки 5-2-1 (2), ГОСТ 20292.
- Пипетки 6-2-5 (10), ГОСТ 20292.
- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25, 50, 100, 250, 500), ГОСТ 1770.

3.2. Вспомогательное оборудование, посуда.

- Газ ацетилен технический в баллонах, снабженных редуктором, ГОСТ 5457.
- Газ пропан-бутан в баллонах, снабженных редуктором, ГОСТ 15860.
- Газ оксид азота (I) в баллонах, снабженных обогреваемым редуктором, ГОСТ 9293.
- Муфельная печь с регулируемой температурой нагрева не ниже 1200°C, СНОЛ 6,7/1300 или аналогичная.
- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева, ГОСТ 14919.
- Мешалка магнитная любого типа. ММ ТУ 64-1-1503.
- Стаканы термостойкие В-1-50 (100, 150, 250, 400) ТХС, ГОСТ 25336.
- Воронки В-36-80 ХС, ГОСТ 25336.
- Тигли платиновые 100-7, ГОСТ 6563.
- Чашки платиновые 122-2 (3), ГОСТ 6563.
- Тигли стеклоглеродные СУ 2000, диаметром 95 мм, ТУ 48-20-117.
- Стаканы полиэтиленовые 250 см³.
- Тигли корундовые.

Допускается использование других типов средств измерения, вспомогательного оборудования, посуды, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем приведенные в п. 3.1. и 3.2.

3.3. Стандартные образцы состава:

- Стандартные образцы состава (ГСО) или аттестованные смеси с аттестованным содержанием оксида алюминия от 1000 до 200000 мг/кг, оксида железа (общ.) от 500 до 400000 мг/кг, оксида кальция от 1000 до 300000 мг/кг, диоксида кремния от 5000 до 500000 мг/кг, оксида магния от 1000 до 400000 мг/кг, оксида марганца (II) от 50 до 50000 мг/кг, диоксида титана от 1000 до 50000 мг/кг установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (табл.4).

3.4. Реактивы и материалы.

- Азотная кислота, хч, ГОСТ 4461.
- Серная кислота, хч, ГОСТ 4204.
- Соляная кислота, хч, ГОСТ 3118.
- Фтористоводородная кислота, ГОСТ 10484.
- Алюминий металлический, 99,9, ГОСТ 11069.
- Водорода пероксид, чда, ГОСТ 10929.
- Железо карбонильное. Радиотехническое, ГОСТ 13610.
- Калий азотнокислый, хч, ГОСТ 4217.
- Кальций углекислый, хч, ГОСТ 4530.
- Кремния диоксид, хч, ГОСТ 9428.
- Лантан азотнокислый, 6-водный, хч, ТУ 6-09-4676.
- Лантана оксид (III), марка ЛаО-Д, ОСТ 48-194.
- Магния оксид, чда, ГОСТ 4526.
- Марганец электролитический 99,9, ГОСТ 6008.
- Натрий углекислый (сода), хч, ГОСТ 83.
- Натрий тетраборнокислый, 10-водный (бура), хч, ГОСТ 4199.
- Натрий хлористый, хч, ГОСТ 4233.
- Титана диоксид, хч, ГОСТ 9808.
- Уголь активированный, древесный, порошкообразный (для очистки ацетилена), ГОСТ 4453.
- Фильтры обеззоленные (белая и синяя ленты), диаметром 7 мм, ТУ 6-09-1678.
- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.
- Вода бидистиллированная или дионизированная (дистиллированная вода по ГОСТ 6709, перегнанная повторно или пропущенная через колонку с ионообменной смолой), ГОСТ 20298.

Все реактивы и материалы, используемые для анализа, должны быть квалификации х.ч. или ч.д.а. Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже ч.д.а.

4. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях в соответствии с ГОСТ 15150.

Температура окружающего воздуха (20±5)°С.

Относительная влажность (80±5)%.

Атмосферное давление (84 - 106) кПа.

Частота переменного тока (50±1) Гц.

Напряжение в сети (220±10) В.

5. ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб горных пород, руд, продуктов их обогащения и переработки, осуществляют по действующим у заказчика нормативным документам.

Отбор проб отходов минерального происхождения производят в соответствии с ПНД Ф 12.4.2.1-99.

Отбор почв проводят в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01, 17.4.4.02 и 28168, донных отложений по ГОСТ 17.1.5.01.

При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа,
- место, время отбора,
- номер пробы,
- должность, фамилия отбирающего пробы, дата.

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249 [8].

6. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

6.1. Подготовка прибора к работе.

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен.

6.2. Приготовление вспомогательных растворов.

6.2.1. Азотная кислота, разбавленная 1:1. К объему дистиллированной воды прибавляют равный объем концентрированной азотной кислоты, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.2. Серная кислота, разбавленная 1:1. К объему дистиллированной воды осторожно приливают равный объем концентрированной серной кислоты, охлаждают на воздухе, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.3. Соляная кислота, разбавленная 1:1. К объему дистиллированной воды прибавляют равный объем соляной кислоты, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.4. Соляная кислота с молярной концентрацией 0,7 дм³. 58 см³ соляной кислоты 1:1 помещают в мерную колбу на 500 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.5. Раствор лантана с массовой концентрацией 100 мг/см³.

Навеску 156 г азотнокислого лантана помещают в стакан на 400 см³, растворяют в 200-250 см³ 0,7 М соляной кислоты, переносят в мерную колбу на 500 см³ (если нужно фильтруют), доливают той же кислотой до метки, перемешивают. Раствор устойчив в течение 3 месяцев.

Навеску 59 г оксида лантана (III) помещают в стакан на 400 см³, смачивают водой и постепенно небольшими порциями приливают 278 см³ соляной кислоты 1:1. После растворения оксида лантана раствор фильтруют в мерную колбу на 500 см³, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор устойчив в течение 3 месяцев.

6.2.6. Раствор лантана с массовой концентрацией 20 мг/см³. 100 см³ раствора лантана с массовой концентрацией 100 мг/см³ помещают в мерную колбу на 500 см³, доливают до метки 0,7 М соляной кислотой. Раствор устойчив в течение 3 месяцев.

6.2.7. Раствор фона 1* с массовой концентрацией натрия 5,4 мг/см³ для уравнивания солевого состава градуировочных и анализируемых растворов.

Навеску 15 г смеси соды и буры помещают в стакан на 250 см³, приливают 70 см³ дистиллированной воды и постепенно порциями добавляют 40 см³ соляной кислоты 1:1, накрывают стакан стеклом во избежание разбрызгивания раствора. Раствор переносят в мерную колбу на 1 дм³, приливают 120 см³ соляной кислоты 1:1, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.8. Раствор фона 2* с массовой концентрацией натрия 2,7 мг/см³ и лантана 10 мг/см³. Раствор используют для приготовления градуировочных растворов и для дополнительного разбавления анализируемых растворов, полученных после сплавления проб со смесью соды и буры.

* Примечание - При определении низких содержаний элементов, особенно кальция, растворы фона 1, 2, 3 готовят на бидистиллированной воде.

Навеску 7,5 г смеси соды и буры помещают в стакан на 250 см³, приливают 50 см³ дистиллированной воды, прикрывают стеклом и постепенно, порциями добавляют 20 см³ соляной кислоты 1:1. Раствор

переносят в мерную колбу на 1 дм³, приливают 110 см³ раствора соляной кислоты 1:1, 100 см³ раствора лантана (100 мг/см³), доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор устойчив в течение 6 месяцев.

6.2.9. Раствор фона 3^{*} с массовой концентрацией натрия 1 мг/см³ и 10 мг/см³ лантана для приготовления градуировочных растворов и дополнительного разбавления растворов, полученных после кислотного разложения проб.

Навеску 2,8 г смеси соды и буры помещают в стакан на 250 см³, приливают 50 см³ дистиллированной воды и постепенно порциями добавляют 10 см³ соляной кислоты 1:1, прикрывают стакан стеклом во избежание разбрызгивания раствора. Раствор переносят в мерную колбу на 1 дм³, приливают 110 см³ раствора соляной кислоты 1:1, 100 см³ раствора лантана (100 мг/см³), доливают до метки дистиллированной водой, перемешивают. Раствор устойчив в течение 6 месяцев.

6.2.10. Смесь соды и буры в отношении 2:1. Обезвоженную при 300-400°C буру тщательно растирают с содой в агатовой ступке. К 300 г смеси добавляют 0,5 - 1,0 г азотнокислого калия и перемешивают. Смесь хранят в банке с притертой пробкой.

6.3. Приготовление градуировочных растворов.

Для каждого определяемого элемента готовят градуировочный раствор, содержащий 1 мг оксида элемента в 1 см³.

6.3.1. Приготовление раствора диоксида кремния.

Навеску 0,5000 г диоксида кремния свежeproкаленного при 1100-1200°C до постоянного веса, смешивают в платиновом тигле с 3 г смеси соды и буры. Тигель закрывают крышкой и сплавляют в муфельной печи, предварительно нагретой до 900°C, в течение 20 минут. Остывший тигель вместе с крышкой переносят в полиэтиленовый стакан на 250 см³, добавляют 30 см³ горячей дистиллированной воды и оставляют на ночь. Плав выщелачивают, перемешивая раствор полиэтиленовой палочкой или магнитной мешалкой. После полного разрушения плава приливают 16 см³ соляной кислоты 1:1. Раствор переводят в мерную колбу на 500 см³.

Переведение полученного раствора из стакана в мерную колбу осуществляют следующим образом:

- предварительно в мерную колбу на 500 см³ помещают 4,5 г смеси соды и буры, 13 см³ соляной кислоты 1:1, 100 см³ дистиллированной воды,
- затем небольшими порциями при непрерывном помешивании в колбу вводят раствор кремнекислоты из стакана, приливают небольшими порциями при перемешивании 130 см³ соляной кислоты 1:1. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. В 1 см³ раствора 0,7М по соляной кислоте

содержится 1 мг SiO₂, 5,4 мг натрия. Раствор хранят в полиэтиленовой плотно закрытой банке. Раствор устойчив в течение 6 месяцев. Раствор должен быть прозрачным.

6.3.2. Приготовление раствора диоксида титана.

Навеску 0,1000 г диоксида титана, предварительно прокаленного при 850-900°C до постоянного веса, помещают в платиновый тигель и смешивают с 1,5 г смеси соды и буры. Тигель закрывают крышкой и сплавляют в муфельной печи предварительно нагретой до 900°C в течение 20 минут. Остывший тигель вместе с крышкой переносят в полиэтиленовый стакан на 250 см³, добавляют 300 см³ горячей дистиллированной воды и оставляют на ночь. Плав выщелачивают, перемешивая раствор полиэтиленовой палочкой или магнитной мешалкой. После полного разрушения плава приливают при непрерывном перемешивании 16 см³ соляной кислоты 1:1. Прозрачный раствор переносят в мерную колбу на 100 см³. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. В 1 см³ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг TiO₂, 5,4 мг натрия. Раствор устойчив в течение одного года.

6.3.3. Приготовление раствора оксида магния.

Навеску 1,000 г оксида магния прокаленного при 900°C до постоянного веса, помещают в жаропрочный стакан на 100 см³, смачивают дистиллированной водой и растворяют в небольшом количестве 0,7М соляной кислоты при нагревании.

Раствор охлаждают и переносят в мерную колбу на 1 дм³, доливают этой же кислотой до метки и перемешивают. В 1 см³ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг MgO. Раствор устойчив в течение года.

6.3.4. Приготовление раствора оксида кальция.

Навеску 1,7846 г карбоната кальция, высушенного при 105°C до постоянного веса, помещают в стакан на 100 см³, смачивают дистиллированной водой, растворяют в небольшом количестве 0,7М соляной кислоты при нагревании. Раствор охлаждают и переносят в мерную колбу на 1 дм³, доливают этой же кислотой до метки и перемешивают. В 1 см³ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг CaO. Раствор устойчив в течение года.

6.3.5. Приготовление раствора оксида алюминия.

Навеску металлического алюминия массой 0,5291 г помещают в стакан на 100 см³, приливают 30 см³ соляной кислоты 1:1. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Раствор переводят в мерную колбу на 1 дм³. Доливают дистиллированной водой до метки. В 1 см³ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг Al₂O₃. Раствор устойчив в течение года.

6.3.6. Приготовление раствора оксида марганца (II).

Навеску электролитического марганца массой 0,7744 г растворяют при нагревании в 30 см³ азотной кислоты 1:1. Раствор упаривают до влажных солей, остаток двукратно обрабатывают соляной кислотой 1:1 и упаривают раствор досуха. Остаток растворяют в 20 см³ соляной кислоты 1:1 с несколькими каплями пероксида натрия. Прозрачный раствор переносят в мерную колбу на 1 дм³, приливают 100 см³ соляной кислоты 1:1, доводят до метки дистиллированной водой. В 1 см³ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг MnO. Раствор устойчив в течение года.

6.3.7. Раствор А. Используется для измерения абсорбции элементов в анализируемых растворах, полученных после сплавления пробы со смесью соды и буры. Готовят из растворов определяемых элементов с концентрацией 1 мг/см³.

В мерную колбу на 1000 см³ помещают по 200 см³ растворов кремниевой кислоты и оксида алюминия, по 50 см³ растворов оксида железа и титана, по 20 см³ растворов оксидов кальция и магния, 10 см³ раствора оксида марганца. В колбу приливают 250 см³ раствора фона 1, 100 см³ раствора лантана с концентрацией лантана 100 мг/см³, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. В 1 см³ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 2,7 мг натрия и 10 мг лантана. Содержание оксидов определяемых элементов приведено в таблице 5.

6.3.8. Раствор Б. Используется для измерения абсорбции элементов в анализируемых растворах, полученных после кислотного разложения проб. Готовят из растворов определяемых элементов с концентрацией 1 мг/см³.

В мерную колбу на 1000 см³ помещают по 50 см³ растворов оксида железа и титана, по 20 см³ растворов оксидов кальция и магния, 10 см³ раствора оксида марганца, 200 см³ раствора оксида алюминия. В колбу приливают 135 см³ раствора фона 1, 100 см³ раствора лантана (1 см³ содержит 100 мг лантана), доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

В 1 см³ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг натрия и 10 мг лантана. Содержание оксидов определяемых элементов в растворах приведено в табл. 5.

Таблица 5

Раствор	Содержание оксидов элементов в растворе, мкг/см ³						
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO
Раствор А	200	50	200	50	20	20	10
Раствор Б	—	50	200	50	20	20	10

6.4. Построение градуировочного графика.

В мерные колбы на 100 см³ вводят различные объемы рабочих растворов А или Б, в зависимости от способа разложения доливают объем раствора до метки раствором фона 2 при использовании раствора А или фона 3 при применении раствора Б. Объем рабочих растворов и содержание оксидов определяемых элементов указаны в табл. 6.

Таблица 6

Приготовление градуировочных растворов для построения градуировочного графика

№ раствора	Объем раствора, см ³	Содержание оксидов элементов в растворе, мкг/см ³						
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO
I	0,5	1	1	0,25	0,25	0,1	0,1	0,05
II	1	2	2	0,5	0,5	0,2	0,2	0,1
III	2	4	4	1	1	0,4	0,4	0,2
IV	4	8	8	2	2	0,8	0,8	0,4
V	8	16	16	4	4	1,6	1,6	0,8
VI	20	40	40	10	10	4	4	2
VII	40	80	80	20	20	8	8	4
VIII	80	160	160	40	40	16	16	8

Растворы I-IV готовят в день применения на бидистиллированной воде, особенно растворы кальция, растворы V-VIII устойчивы в течение месяца. В качестве нулевого раствора используется раствор фона 2 или фона 3 в зависимости от способа разложения пробы. Измерения абсорбции проводят, как указано в п. 7.3. Градуировочный график строят, откладывая по оси абсцисс концентрацию элемента в растворе (мкг/см³), по оси ординат – соответствующую величину атомной абсорбции.

6.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят одновременно с измерением анализируемых растворов. Средствами контроля являются приготовленные растворы для градуировки (не менее трех растворов, отвечающих по содержанию оксидов определяемых элементов приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого раствора градуировки следующего условия:

$$|C - C_0| \leq 0,33 \Delta,$$

где C - результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки;

C_0 - аттестованное значение массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки;
 Δ - значение характеристики погрешности, соответствующее концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки. Значения Δ приведены в таблице 4.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное его измерение с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика не стабильна, что может быть вызвано изменением условий анализа (давления и расхода газа, засорением распылителя и т.д.), выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и проводят повторные измерения абсорбции во всех градуировочных растворах. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики готовят новые градуировочные растворы, по которым строят градуировочные графики.

7. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

7.1. Разложение пробы.

Анализируемую пробу переводят в раствор одним из следующих способов: сплавляют со смесью соды и буры или обрабатывают смесью кислот ($\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$). Применение того или иного метода разложения определяется особенностью состава анализируемого материала и поставленной задачей. В том случае, если определять кремний не требуется, то желательно применять метод кислотного разложения, т.к. в этом случае устраняется влияние кремния на определение кальция, магния, алюминия.

7.1.1. Разложение сплавлением со смесью соды и буры.

Навеску пробы 0,1000 г, истертой до 200 меш и высушенной в сушильном шкафу до постоянного веса при 105-110°C, перемешивают в платиновом тигле с 1,5 г смеси соды и буры. Тигель закрывают крышкой и помещают на 10-20 минут в муфельную печь, нагретую до 900°C. Оставший тигель вместе с крышкой переносят в полиэтиленовый стакан на 250 см³, добавляют 30 см³ горячей дистиллированной воды и оставляют на ночь. Плав выщелачивают, перемешивая раствор полиэтиленовой палочкой или магнитной мешалкой. После полного разрушения плава приливают при непрерывном помешивании 16 см³ соляной кислоты 1:1. Перемешивание продолжают до полного растворения осадка гидроксидов. Если в осадок выпадает диоксид марганца, добавляют несколько капель пероксида водорода и перемешивают. Если осадок полностью не растворился, содержимое переносят в стеклянный стакан и растворяют

осадок, осторожно нагревая, но не доводя до кипения. Прозрачный раствор сразу же переносят в мерную колбу на 100 см³, обмывая дистиллированной водой стакан и тигель. Оставший раствор доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают. Полученный 0,7М по соляной кислоте раствор содержит 5,4 г/см³ натрия. По ходу анализа ведут «контрольный опыт».

7.1.2. Разложение смеси кислот (фтористоводородной, азотной и серной).

Навеску 0,1000 – 0,5000 г пробы, в зависимости от предполагаемого содержания элемента, истертой до 200 меш и высушенной в сушильном шкафу до постоянного веса при 105-110°C, помещают в платиновую чашку или стеклоглержеродный тигель, смачивают дистиллированной водой, добавляют 10-20 см³ фтористоводородной кислоты, 1-2 см³ азотной кислоты, 10 см³ серной кислоты 1:1 и нагревают на плитке до начала выделения паров серной кислоты. Чашку снимают с плитки, охлаждают, приливают 10 см³ фтористоводородной кислоты и снова нагревают до начала выделения паров. Оставший остаток дважды обрабатывают дистиллированной водой, упаривают почти досуха, приливают 6 см³ соляной кислоты 1:1 и 10 см³ дистиллированной воды, нагревают, переносят содержимое чашки в стакан, обмывая чашку небольшим количеством дистиллированной воды, и кипятят раствор в течение 2-3 минут. Если проба разложилась полностью, добавляют 6 см³ соляной кислоты 1:1, раствор переносят в мерную колбу на 100 см³, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Если проба разложилась не полностью, раствор фильтруют через фильтр «белая лента» диаметром 9 см в мерную колбу на 100 см³. Фильтр с нерастворившимся остатком промывают три раза дистиллированной водой, помещают в платиновый тигель, подсушивают, озоляют, сплавляют с 0,3 г смеси соды и буры по п. 7.1.1.

Плав растворяют в 6 см³ соляной кислоты 1:1 и присоединяют к раствору в мерной колбе. Тигель обмывают дистиллированной водой, раствор в колбе доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Получают раствор 0,7М по соляной кислоте. По ходу анализа ведут «контрольный опыт».

7.1.3. Анализ проб с повышенным содержанием органического вещества (почвы, донные отложения).

При анализе проб с повышенным содержанием органического вещества (почвы, донные отложения) навеску пробы помещают в платиновый тигель (при разложении сплавлением со смесью соды и буры) или стеклоглержеродный тигель (платиновую чашку) при разложении смесью кислот. Ставят в холодную муфельную печь, которую постепенно нагревают до 600°C и прокалывают при данной температуре в течение 3 – 4-х часов до полного озоления пробы.

Метод ограничивающих растворов применяют для определения элементов с содержанием более 50 000 мг/кг (5%). При измерении абсорбции этим методом предварительно устанавливают ориентировочную концентрацию элемента в растворе по методу градуировочного графика. Затем выбирают два градуировочных раствора, в одном из которых концентрация определяемого элемента незначительно ниже, а в другом - выше, чем в анализируемом растворе.

Растворы распыляют в пламя в следующей последовательности: градуировочный раствор с меньшей концентрацией определяемых элементов, анализируемый раствор и градуировочный раствор с большей концентрацией элементов, чем в анализируемом растворе. Чтобы исключить влияние условий фотометрирования, повторяют измерения в обратном порядке.

Берут среднее значение абсорбции из 2-х измерений. По значениям абсорбции двух градуировочных растворов строят градуировочный график и находят концентрацию элемента в анализируемом растворе, учитывая величину абсорбции в «контрольном опыте».

8. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

При работе по методу градуировочного графика и методу ограничивающих растворов содержание определяемого элемента рассчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{C \cdot V \cdot K}{H} \text{ мг/кг,}$$

- где C_x - содержание определяемого элемента в пробе, мг/кг;
 C - концентрация элемента в растворе, найденная по градуировочному графику, с учетом "контрольного" опыта, мкг/см³;
 V - общий объем раствора, полученного при разложении пробы (объем мерной колбы), см³;
 K - коэффициент, показывающий, во сколько раз разбавлен раствор;
 H - навеска пробы, г.

9. ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения заносит в протокол КХА в виде:

$$C \text{ и } \Delta, P = 0,95,$$

где C - результат анализа, выраженный массовой долей элемента (% или мг/кг),

Δ - характеристика погрешности измерения для данного содержания элемента (C) при $P = 0,95$.

Значения Δ приведены в табл. 4. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же порядка, что и значение характеристики погрешности.

10. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ КХА

10.1. Алгоритм проведения оперативного контроля внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности и повторяемости.

Оперативный контроль внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности проводят с использованием рабочих проб путем сопоставления расхождений D_K между двумя результатами анализа (первичного - C_P и повторного - C_K), полученными в разных условиях (время, исполнитель и т.д.) с нормативом (пределом) оперативного контроля D .

Внутрилабораторную прецизионность контрольных измерений признают удовлетворительной, если:

$$D_K = |C_P - C_K| \leq D$$

и неудовлетворительной, если $D_K > D$.

Значение D приведены в таблице 8.

Выбор значения D проводят по значениям

$$\bar{C} = \frac{C_P + C_K}{2}.$$

Далее ведут анализ в зависимости от выбранного способа пробоподготовки как описано в пунктах 7.1.1. или 7.1.2.

7.2. Подготовка анализируемых растворов проб к измерению.

7.2.1. Подготовка растворов, полученных после сплавления проб смесью соды и буры.

В мерную колбу с притертой пробкой на 25 см³ помещают мерным цилиндром равные объемы анализируемого раствора и раствора лантана, содержащего 20 мг/см³ лантана (п. 6.2.6), перемешивают. Полученный раствор 0,7М по соляной кислоте, содержит в 1 см³ 2,7 мг натрия и 10 мг лантана.

7.2.2. Подготовка растворов, полученных после кислотного разложения проб.

В мерную колбу с притертой пробкой на 25 см³ помещают 2, 5 и 10 см³ раствора пробы (в зависимости от предполагаемого содержания элементов), 5 см³ фона 1 независимо от объема аликвотной части, 2,5 см³ раствора лантана, содержащего 100 мг/см³ лантана (п. 6.2.5), объем раствора доводят до метки 0,7М соляной кислотой. Полученный раствор 0,7М по соляной кислоте, содержит в 1 см³ 1 мг натрия и 10 мг лантана.

7.3. Измерение атомной абсорбции определяемых элементов.

Настраивают прибор на режим измерения абсорбции одного из определяемых элементов в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора и условиями измерения, приведенными в табл. 7.

В растворах проб, подготовленных одним из указанных выше в п. 7.2. способов, измеряют значение атомной абсорбции элементов. Если значение абсорбции определяемого элемента не укладывается в верхний предел линейности градуировочного графика, то анализируемый раствор дополнительно разбавляют фоном 2 или фоном 3 в зависимости от способа разложения пробы.

Величину атомной абсорбции измеряют одним из двух методов: метод градуировочного графика и метод ограничивающих растворов.

Метод градуировочного графика применяют для обычных типовых измерений при содержании элемента не более 50 000 мг/кг (5%). При измерении абсорбции элементов этим методом фотометрируют последовательно градуировочные и анализируемые растворы. Измерение абсорбции повторяют трижды. При переходе к измерениям абсорбции в следующем растворе систему распыления промывают дистиллированной водой в течение 5-7 сек. Через каждые десять-пятнадцать измерений проводят контроль стабильности градуировочной характеристики (п. 6.5.).

Для расчетов концентрации элементов в растворе берут среднее арифметическое значение абсорбции из трех измерений, учитывая значение абсорбции элемента в "контрольном опыте".

Таблица 7.

Условия атомно-абсорбционного определения элементов

Элемент	Резонансная линия, нм	Ширина щели, мм	Тип пламени	Высота наблюдения от торца горелки, мм	Характеристическая концентрация, мкг/см ³	Интервал линейности градуировочного графика, мкг/см ³	Расход газа, дм ³ /мин горючего окислителя (N ₂ O, C ₂ H ₂ воздух)
Si	251,6	0,2	N ₂ O - C ₂ H ₂ обогащенное	2 - 5	1,8	5,0 - 200	13,3
			N ₂ O - C ₂ H ₂ обедненное	5 - 10	5,0	40,0 - 300	13,3
Ti	364,3	0,2	N ₂ O - C ₂ H ₂ обогащенное	2 - 5	1,9	5 - 200	13,3
			N ₂ O - C ₂ H ₂ обедненное	5 - 10	5,0	40,0 - 300	13,3
Al	309,3	0,7	N ₂ O - C ₂ H ₂ обогащенное	2 - 5	1,0	2,5 - 50	13,3
			N ₂ O - C ₂ H ₂ обедненное	5 - 10	5,0	20 - 200	13,3
Fe	248,3	0,2	N ₂ O - C ₂ H ₂ обогащенное	2 - 5	1,0	0,5 - 20	19,5
			N ₂ O - C ₂ H ₂ обедненное	5 - 10	5,0	0,3 - 10,0	13,3
Ca	422,7	0,7	N ₂ O - C ₂ H ₂ обогащенное	10	0,06	0,5 - 10,0	19,5
			N ₂ O - C ₂ H ₂ обедненное	10	0,005	0,05 - 2,0	13,3
Mg	285,2	0,7	N ₂ O - C ₂ H ₂ обогащенное	10	0,005	0,03 - 2,0	19,5
			N ₂ O - C ₂ H ₂ обедненное	5 - 10	0,03	0,2 - 10	19,5
Mn	279,4	0,2	N ₂ O - C ₂ H ₂ обогащенное	5 - 10	0,03	0,2 - 10	19,5
			N ₂ O - C ₂ H ₂ обедненное	5 - 10	0,03	0,2 - 10	19,5

Таблица 8

Значения нормативов (пределов) оперативного контроля
внутрилабораторной прецизионности D при доверительной вероятности
 $P=0,90$

Диапазон измерений, мг/кг	Значения внутрилабораторной прецизионности (для двух результатов измерений, $m=2$), D , мг/кг			
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
от 50 до 100 вкл.	-	-	-	-
св. 100 до 200 вкл.	-	-	-	-
св. 200 до 500 вкл.	-	-	-	-
св. 500 до 1000 вкл.	-	-	-	0,58С
св. 1000 до 2000 вкл.	-	0,33С	0,58С	0,49С
св. 2000 до 5000 вкл.	-	0,26С	0,47С	0,40С
св. 5000 до 10 000 вкл.	0,28С	0,21С	0,35С	0,30С
св. 10 000 до 20 000 вкл.	0,22С	0,16С	0,26С	0,23С
св. 20 000 до 50 000 вкл.	0,16С	0,13С	0,19С	0,16С
св. 50 000 до 100 000 вкл.	0,12С	-	0,13С	0,10С
св. 100 000 до 200 000 вкл.	0,08С	-	0,08С	0,05С
св. 200 000 до 300 000 вкл.	0,05С	-	0,07С	0,03С
св. 300 000 до 400 000 вкл.	0,04С	-	-	0,03С
св. 400 000 до 500 000 вкл.	0,03С	-	-	-

Продолжение таблицы 8

Диапазон измерений, мг/кг	Значения внутрилабораторной прецизионности (для двух результатов измерений, $m=2$), D , г/кг		
	CaO	MgO	MnO
от 50 до 100 вкл.	-	-	0,65С
св. 100 до 200 вкл.	-	-	0,56С
св. 200 до 500 вкл.	-	-	0,49С
св. 500 до 1000 вкл.	-	0,63С	0,40С
св. 1000 до 2000 вкл.	0,49С	0,49С	0,26С
св. 2000 до 5000 вкл.	0,37С	0,37С	0,19С
св. 5000 до 10 000 вкл.	0,28С	0,30С	0,13С
св. 10 000 до 20 000 вкл.	0,21С	0,21С	0,08С
св. 20 000 до 50 000 вкл.	0,16С	0,15С	0,07С
св. 50 000 до 100 000 вкл.	0,12С	0,11С	-
св. 100 000 до 200 000 вкл.	0,08С	0,08С	-
св. 200 000 до 300 000 вкл.	0,05С	0,06С	-
св. 300 000 до 400 000 вкл.	-	0,04С	-
св. 400 000 до 500 000 вкл.	-	-	-

При необходимости исполнитель анализа выполняет контроль повторяемости (сходимости) результатов. Норматив контроля (Н.К.) для двух результатов измерений составляет $\sim 0,5 D$ и приведен в таблице 9.

Значение стандартного отклонения повторяемости ($\tilde{\sigma}_{cx}$) может быть определено экспериментальным путем, в этом случае $d = 2,33 \cdot \tilde{\sigma}_{cx}$, $P=0,90$.

10.2. Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности (точности) с использованием образцов для контроля.

Образцами для оперативного контроля точности являются стандартные образцы или аттестованные смеси, близкие по составу анализируемым пробам.

Алгоритм проведения оперативного контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_k , равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля - C и его аттестованным значением C_0 , с нормативом оперативного контроля точности K .

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_k \leq K, \text{ где } K_k = |C - C_0|$$

и неудовлетворительной, если $K_k > K$.

Норматив контроля погрешности (точности) K вычисляют по формуле:

$$K = 0,84 \cdot \Delta, P = 0,90,$$

где Δ - значение характеристики погрешности измерений (без учета знака), соответствующее содержанию компонента в образце для контроля. Значения Δ приведены в таблице 4.

Таблица 9

Значения нормативов (пределов) оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности D при доверительной вероятности $P=0,90$

Диапазон измерений, мг/кг	Значения повторяемости (для двух результатов измерений, $n=2$), d , мг/кг			
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
от 50 до 100 вкл.	-	-	-	-
св. 100 до 200 вкл.	-	-	-	-
св. 200 до 500 вкл.	-	-	-	-
св. 500 до 1000 вкл.	-	-	-	0,29C
св. 1000 до 2000 вкл.	-	0,17C	0,29C	0,25C
св. 2000 до 5000 вкл.	-	0,13C	0,23C	0,20C
св. 5000 до 10 000 вкл.	0,14C	0,11C	0,17C	0,16C
св. 10 000 до 20 000 вкл.	0,11C	0,08C	0,13C	0,12C
св. 20 000 до 50 000 вкл.	0,08C	0,07C	0,10C	0,08C
св. 50 000 до 100 000 вкл.	0,06C	-	0,07C	0,05C
св. 100 000 до 200 000 вкл.	0,04C	-	0,04C	0,025C
св. 200 000 до 300 000 вкл.	0,025C	-	0,04C	0,015C
св. 300 000 до 400 000 вкл.	0,02C	-	-	0,015C
св. 400 000 до 500 000 вкл.	0,015C	-	-	-

Продолжение таблицы 9

Диапазон измерений, мг/кг	Значения повторяемости (для двух результатов измерений, $n=2$), d , мг/кг		
	CaO	MgO	MnO
от 50 до 100 вкл.	-	-	0,33C
св. 100 до 200 вкл.	-	-	0,28C
св. 200 до 500 вкл.	-	-	0,25C
св. 500 до 1000 вкл.	-	0,32C	0,20C
св. 1000 до 2000 вкл.	0,25C	0,25C	0,13C
св. 2000 до 5000 вкл.	0,19C	0,19C	0,10C
св. 5000 до 10 000 вкл.	0,14C	0,15C	0,06C
св. 10 000 до 20 000 вкл.	0,11C	0,11C	0,04C
св. 20 000 до 50 000 вкл.	0,08C	0,08C	0,04C
св. 50 000 до 100 000 вкл.	0,06C	0,06C	-
св. 100 000 до 200 000 вкл.	0,04C	0,04C	-
св. 200 000 до 300 000 вкл.	0,025C	0,03C	-
св. 300 000 до 400 000 вкл.	-	0,02C	-
св. 400 000 до 500 000 вкл.	-	-	-

11. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

Необходимо строго соблюдать требования к качеству химической посуды, чистоте реактивов, условиям измерения абсорбции определяемых элементов.

Использование резиновых пробок в работе не допускается, т.к. в процессе применения они могут сорбировать определяемые элементы и при дальнейшем использовании являются источником загрязнения растворов.

Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04 [11].

Правильность результатов контролируют в соответствии с ОСТ 41-08-262-86 [9].

При превышении норматива оперативного контроля D и/или K , эксперимент повторяют. В случае повторного превышения указанных нормативов выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

На основе результатов оперативного контроля измерений единичных проб можно сделать заключение о наличии ($D_K > D$, $K_K > K$) или отсутствии ($D_K < D$, $K_K < K$) грубого нарушения хода анализа.

12. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

12.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами ГОСТ 12.4.021.

12.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

12.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

12.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

12.5. При пользовании кислотами, приготовлении градуировочных растворов, растворов реактивов следует руководствоваться общими правилами работы в химико-аналитических лабораториях [6].

12.6. При эксплуатации сжатых и сжиженных газов следует руководствоваться инструкцией по технике безопасности [7].

12.7. Над горелкой спектрометра должен быть установлен вытяжной зонд.

12.8. Перед включением прибора необходимо проверить наличие воды в водяном затворе.

12.9. Необходимо строго соблюдать порядок подачи газов в спектрометрах: сначала подается воздух затем - горючий газ. Прекращение подачи газов проводится в обратном порядке.

12.10. Спектрометр должен быть заземлен.

12.11. Выполнение измерений может проводить химик-аналитик, владеющий техникой атомно-абсорбционного пламенного анализа, изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. "Наука", М. 1966.
2. Львов Б.В., Кругликов Л.К., Ползик И.К., Кауков Д.А. Теория пламенного атомно-абсорбционного анализа. Сообщение I. Распределение аэрозоля в пламени шелевых горелок. ЖАХ, 1975, 30, № 4, С. 645-650.
3. Воробьев В.С., Воронкова М.А., Пятова В.Н. и др. Атомно-абсорбционное определение кремния, титана, алюминия, железа, кальция, магния и марганца в силикатных, карбонатных горных породах и бокситах. В сб. "Методы химического анализа минерального сырья", № 15, М. ВИМС, 1977.
4. Воробьев В.С., Воронкова М.А., Пятова В.Н. и др. Атомно-абсорбционное определение породообразующих элементов в силикатных горных породах и бокситах. Зав. лаб., 1978, 44, № 4, с. 415-418.
5. Егорова С.Н. Методы выделения кремниевой кислоты и аналитического определения кремнезема. Изд. АН СССР, М.-Л., 1959.
6. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., ВИЭМС, 1976.
7. Типовая инструкция по технике безопасности при использовании в научных учреждениях и предприятиях АН СССР сжатых, сжиженных и растворенных газов. В сб. "Охрана труда в научных учреждениях АН СССР", М. "Наука", 1972.
8. ОСТ 41-08-249-85 «Управление качеством аналитической работы. Подготовка проб и организация выполнения количественного анализа в лабораториях Мингео СССР. Общие требования». М., 1985.
9. ОСТ 41-08-262-86 «Управление качеством аналитической работы. Внутривлабораторный контроль правильности результатов рядовых количественных анализов твердых негорючих полезных ископаемых и продуктов их переработки». М., 1986.
10. ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. «Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов». М. 2004.

11. ОСТ 41-08-214-04. Управление качеством аналитических работ. «Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа». М. 2004.

**ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. Н.М.
ФЕДОРОВСКОГО (ФГУП ВИМС)**

Аккредитованная метрологическая служба,
аттестат рег. № 01.00115-01

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 172

*об аттестации методики количественного химического
анализа №172-С*

Методика количественного химического анализа: Определение кремния, титана, алюминия, железа, кальция, магния, марганца пламенным атомно-абсорбционным методом в твердых веществах минерального происхождения

разработана Всесоюзным научно-исследовательским институтом минерального сырья им. Н.М.Федоровского (ВИМС).

дополнена и актуализирована ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского (ФГУП «ВИМС»).

аттестована в соответствии с ГОСТ 8.563-96, с изменениями № 1 и № 2 и ОСТ 41-08-205-04.

Аттестация осуществлена: по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики количественного химического анализа.

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1. Диапазон измерений, значения показателя точности (погрешности) методики при доверительной вероятности $P=0,95$.

Диапазон измерений массовой доли элемента, мг/кг	Показатель точности (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), Δ , мг/кг			
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
от 50 до 100 вкл.	—	—	—	—
св. 100 до 200 вкл.	—	—	—	—
св. 200 до 500 вкл.	—	—	—	—
св. 500 до 1000 вкл.	—	—	—	0,49С
св. 1000 до 2000 вкл.	—	0,28С	0,49С	0,41С
св. 2000 до 5000 вкл.	—	0,22С	0,39С	0,33С
св. 5000 до 10 000 вкл.	0,24С	0,18С	0,29С	0,26С
св. 10 000 до 20 000 вкл.	0,18С	0,14С	0,22С	0,20С
св. 20 000 до 50 000 вкл.	0,13С	0,11С	0,16С	0,14С
св. 50 000 до 100 000 вкл.	0,10С	—	0,11С	0,08С
св. 100 000 до 200 000 вкл.	0,06С	—	0,07С	0,04С
св. 200 000 до 300 000 вкл.	0,04С	—	0,06С	0,03С
св. 300 000 до 400 000 вкл.	0,03С	—	—	0,02С
св. 400 000 до 500 000 вкл.	0,02С	—	—	—

Диапазон измерений массовой доли элемента, мг/кг	Показатель точности (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), Δ , мг/кг		
	CaO	MgO	MnO
от 50 до 100 вкл.	—	—	0,55С
св. 100 до 200 вкл.	—	—	0,47С
св. 200 до 500 вкл.	—	—	0,41С
св. 500 до 1000 вкл.	—	0,53С	0,33С
св. 1000 до 2000 вкл.	0,41С	0,41С	0,22С
св. 2000 до 5000 вкл.	0,31С	0,31С	0,16С
св. 5000 до 10 000 вкл.	0,24С	0,25С	0,10С
св. 10 000 до 20 000 вкл.	0,18С	0,18С	0,07С
св. 20 000 до 50 000 вкл.	0,13С	0,13С	0,06С
св. 50 000 до 100 000 вкл.	0,10С	0,09С	—
св. 100 000 до 200 000 вкл.	0,06С	0,07С	—
св. 200 000 до 300 000 вкл.	0,04С	0,05С	—
св. 300 000 до 400 000 вкл.	—	0,04С	—
св. 400 000 до 500 000 вкл.	—	—	—

2. Значения нормативов (пределов) контроля погрешности результатов измерений.

2.1. Диапазон измерений, значения нормативов (пределов) контроля внутрилабораторной прецизионности и воспроизводимости (для двух результатов измерений ($m=2$)).

Диапазон измерений массовой доли элемента, мг/кг	Нормативы внутрилабораторной прецизионности (внутренний контроль), D , мг/кг, при $P=0,90$			
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
от 50 до 100 вкл.	—	—	—	—
св. 100 до 200 вкл.	—	—	—	—
св. 200 до 500 вкл.	—	—	—	—
св. 500 до 1000 вкл.	—	—	—	0,58С
св. 1000 до 2000 вкл.	—	0,33С	0,58С	0,49С
св. 2000 до 5000 вкл.	—	0,26С	0,47С	0,40С
св. 5000 до 10 000 вкл.	0,28С	0,21С	0,35С	0,30С
св. 10 000 до 20 000 вкл.	0,22С	0,16С	0,26С	0,23С
св. 20 000 до 50 000 вкл.	0,16С	0,13С	0,19С	0,16С
св. 50 000 до 100 000 вкл.	0,12С	—	0,13С	0,10С
св. 100 000 до 200 000 вкл.	0,08С	—	0,08С	0,05С
св. 200 000 до 300 000 вкл.	0,05С	—	0,07С	0,03С
св. 300 000 до 400 000 вкл.	0,04С	—	—	0,03С
св. 400 000 до 500 000 вкл.	0,03С	—	—	—

Диапазон измерений массовой доли элемента, мг/кг	Нормативы внутрилабораторной прецизионности (внутренний контроль), D , мг/кг, при $P=0,90$		
	CaO	MgO	MnO
от 50 до 100 вкл.	—	—	0,65С
св. 100 до 200 вкл.	—	—	0,56С
св. 200 до 500 вкл.	—	—	0,49С
св. 500 до 1000 вкл.	—	0,63С	0,40С
св. 1000 до 2000 вкл.	0,49С	0,49С	0,26С
св. 2000 до 5000 вкл.	0,37С	0,37С	0,19С
св. 5000 до 10 000 вкл.	0,28С	0,30С	0,13С
св. 10 000 до 20 000 вкл.	0,21С	0,21С	0,08С
св. 20 000 до 50 000 вкл.	0,16С	0,15С	0,07С
св. 50 000 до 100 000 вкл.	0,12С	0,11С	—
св. 100 000 до 200 000 вкл.	0,08С	0,08С	—
св. 200 000 до 300 000 вкл.	0,05С	0,06С	—
св. 300 000 до 400 000 вкл.	—	0,04С	—
св. 400 000 до 500 000 вкл.	—	—	—

Диапазон измерений массовой доли элемента, мг/кг	Нормативы воспроизводимости (внешний контроль), D , мг/кг, при $P=0,95$			
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
от 50 до 100 вкл.	—	—	—	—
св. 100 до 200 вкл.	—	—	—	—
св. 200 до 500 вкл.	—	—	—	—
св. 500 до 1000 вкл.	—	—	—	0,69С
св. 1000 до 2000 вкл.	—	0,39С	0,69С	0,58С
св. 2000 до 5000 вкл.	—	0,31С	0,56С	0,47С
св. 5000 до 10 000 вкл.	0,33С	0,25С	0,42С	0,36С
св. 10 000 до 20 000 вкл.	0,26С	0,19С	0,31С	0,27С
св. 20 000 до 50 000 вкл.	0,19С	0,15С	0,23С	0,19С
св. 50 000 до 100 000 вкл.	0,14С	—	0,15С	0,12С
св. 100 000 до 200 000 вкл.	0,10С	—	0,10С	0,06С
св. 200 000 до 300 000 вкл.	0,06С	—	0,08С	0,04С
св. 300 000 до 400 000 вкл.	0,05С	—	—	0,04С
св. 400 000 до 500 000 вкл.	0,04С	—	—	—

Диапазон измерений массовой доли элемента, мг/кг	Нормативы воспроизводимости (внешний контроль), D , мг/кг, при $P=0,95$		
	CaO	MgO	MnO
от 50 до 100 вкл.	—	—	0,77С
св. 100 до 200 вкл.	—	—	0,66С
св. 200 до 500 вкл.	—	—	0,58С
св. 500 до 1000 вкл.	—	0,75С	0,47С
св. 1000 до 2000 вкл.	0,58С	0,58С	0,31С
св. 2000 до 5000 вкл.	0,44С	0,44С	0,23С
св. 5000 до 10 000 вкл.	0,33С	0,36С	0,15С
св. 10 000 до 20 000 вкл.	0,25С	0,25С	0,10С
св. 20 000 до 50 000 вкл.	0,19С	0,18С	0,08С
св. 50 000 до 100 000 вкл.	0,14С	0,13С	—
св. 100 000 до 200 000 вкл.	0,10С	0,10С	—
св. 200 000 до 300 000 вкл.	0,06С	0,07С	—
св. 300 000 до 400 000 вкл.	—	0,05С	—
св. 400 000 до 500 000 вкл.	—	—	—

2.2. Диапазон измерений, значения нормативов погрешности (точности) при проведении оперативного контроля с использованием образцов для контроля.

Диапазон измерений массовой доли элемента, мг/кг	Норматив внутрилабораторного контроля погрешности, К, мг/кг (P=0,90)			
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
от 50 до 100 вкл.	—	—	—	—
св. 100 до 200 вкл.	—	—	—	—
св. 200 до 500 вкл.	—	—	—	—
св. 500 до 1000 вкл.	—	—	—	0,41C
св. 1000 до 2000 вкл.	—	0,24C	0,41C	0,34C
св. 2000 до 5000 вкл.	—	0,18C	0,33C	0,28C
св. 5000 до 10 000 вкл.	0,20C	0,15C	0,24C	0,22C
св. 10 000 до 20 000 вкл.	0,15C	0,12C	0,18C	0,17C
св. 20 000 до 50 000 вкл.	0,11C	0,09C	0,13C	0,12C
св. 50 000 до 100 000 вкл.	0,08C	—	0,09C	0,07C
св. 100 000 до 200 000 вкл.	0,05C	—	0,06C	0,03C
св. 200 000 до 300 000 вкл.	0,03C	—	0,05C	0,03C
св. 300 000 до 400 000 вкл.	0,03C	—	—	0,02C
св. 400 000 до 500 000 вкл.	0,02C	—	—	—

Диапазон измерений массовой доли элемента, мг/кг	Норматив внутрилабораторного контроля погрешности, К, мг/кг (P=0,90)		
	CaO	MgO	MnO
от 50 до 100 вкл.	—	—	0,46C
св. 100 до 200 вкл.	—	—	0,39C
св. 200 до 500 вкл.	—	—	0,34C
св. 500 до 1000 вкл.	—	0,45C	0,28C
св. 1000 до 2000 вкл.	0,34C	0,34C	0,18C
св. 2000 до 5000 вкл.	0,26C	0,26C	0,13C
св. 5000 до 10 000 вкл.	0,20C	0,21C	0,08C
св. 10 000 до 20 000 вкл.	0,15C	0,15C	0,06C
св. 20 000 до 50 000 вкл.	0,11C	0,11C	0,05C
св. 50 000 до 100 000 вкл.	0,08C	0,08C	—
св. 100 000 до 200 000 вкл.	0,05C	0,06C	—
св. 200 000 до 300 000 вкл.	0,03C	0,04C	—
св. 300 000 до 400 000 вкл.	—	0,03C	—
св. 400 000 до 500 000 вкл.	—	—	—

Диапазон измерений массовой доли элемента, мг/кг	Норматив внешнего контроля погрешности, К, мг/кг (P=0,95)			
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
от 50 до 100 вкл.	—	—	—	—
св. 100 до 200 вкл.	—	—	—	—
св. 200 до 500 вкл.	—	—	—	—
св. 500 до 1000 вкл.	—	—	—	0,49C
св. 1000 до 2000 вкл.	—	0,28C	0,49C	0,41C
св. 2000 до 5000 вкл.	—	0,22C	0,39C	0,33C
св. 5000 до 10 000 вкл.	0,24C	0,18C	0,29C	0,26C
св. 10 000 до 20 000 вкл.	0,18C	0,14C	0,22C	0,20C
св. 20 000 до 50 000 вкл.	0,13C	0,11C	0,16C	0,14C
св. 50 000 до 100 000 вкл.	0,10C	—	0,11C	0,08C
св. 100 000 до 200 000 вкл.	0,06C	—	0,07C	0,04C
св. 200 000 до 300 000 вкл.	0,04C	—	0,06C	0,03C
св. 300 000 до 400 000 вкл.	0,03C	—	—	0,02C
св. 400 000 до 500 000 вкл.	0,02C	—	—	—

Диапазон измерений массовой доли элемента, мг/кг	Норматив внешнего контроля погрешности, К, мг/кг (P=0,95)		
	CaO	MgO	MnO
от 50 до 100 вкл.	—	—	0,55C
св. 100 до 200 вкл.	—	—	0,47C
св. 200 до 500 вкл.	—	—	0,41C
св. 500 до 1000 вкл.	—	0,53C	0,33C
св. 1000 до 2000 вкл.	0,41C	0,41C	0,22C
св. 2000 до 5000 вкл.	0,31C	0,31C	0,16C
св. 5000 до 10 000 вкл.	0,24C	0,25C	0,10C
св. 10 000 до 20 000 вкл.	0,18C	0,18C	0,07C
св. 20 000 до 50 000 вкл.	0,13C	0,13C	0,06C
св. 50 000 до 100 000 вкл.	0,10C	0,09C	—
св. 100 000 до 200 000 вкл.	0,06C	0,07C	—
св. 200 000 до 300 000 вкл.	0,04C	0,05C	—
св. 300 000 до 400 000 вкл.	—	0,04C	—
св. 400 000 до 500 000 вкл.	—	—	—

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

- контроль правильности результатов анализа;

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения анализа приведен в документе на методику анализа.

Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04. Контроль стабильности и правильности результатов анализа выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04 (раздел 7), ОСТ 41-08-265-04.

Дата выдачи свидетельства: «27» октября 2005 г.

Срок действия до: «27» октября 2010 г.

УТВЕРЖДЕНО

Заместитель Генерального директора
ФГУП ВИМС



Рогожин А.А.