

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

ФГУП «УРАНГЕО»



Научный совет по
аналитическим методам

Химические и спектральные методы
Методика № 341 - ХС

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА, ЦИНКА, СВИНЦА, МЕДИ, НИКЕЛЯ,
КАДМИЯ В ПОЧВАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПЛАМЕННЫМ
АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

(редакция 2005 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2005



№ 341-ХС ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА, ЦИНКА, СВИНЦА, МЕДИ,
НИКЕЛЯ, КАДМИЯ В ПОЧВАХ И ДОННЫХ
ОТЛОЖЕНИЯХ ПЛАМЕННЫМ АТОМНО-
АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

РАЗРАБОТАНА: Институтом минералогии, геохимии и кристаллохимии
редких элементов (ИМГРЭ)

ИСПОЛНИТЕЛИ: И.И. Назаренко, И.В. Кислова

РАССМОТРЕНА И РЕКОМЕНДОВАНА К
УТВЕРЖДЕНИЮ: Научным советом по аналитическим методам (НСАМ)
при ФГУП «ВИМС» (протокол № 64 от 12.12.1990 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 А.А.Рогожин
ФНМЦ МПР

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 МАРГАНЦА, ЦИНКА, СВИНЦА, МЕДИ, НИКЕЛЯ, КАДМИЯ В ПОЧВАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПЛАМЕННЫМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для определения марганца, цинка, свинца, меди, никеля, кадмия в различных по составу почвах и донных отложениях при массовой доле: 200 – 5000 мг/кг – марганца; 20 – 1000 мг/кг – цинка; 10 – 500 мг/кг – свинца; 20 – 500 мг/кг – меди; 20 – 200 мг/кг – никеля; 2 – 50 мг/кг – кадмия.

1. СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

Методика заключается в разложении пробы смесью кислот и последующем атомно-абсорбционном определении элементов.

Атомно-абсорбционное определение основано на измерении поглощения резонансного излучения нейтральными атомами определяемых элементов, которые образуются в процессе атомизации пробы при распылении раствора в пламя воздух-пропан-бутан или воздух-ацетилен. Аналитические линии элементов представлены в табл. 1.

Так как в почвах и донных отложениях может содержаться значительное количество органического вещества (иногда до десятков процентов), навеску перед кислотным разложением обжигают в муфельной печи при 400–450°C в течение двух часов. Повышение температуры выше 450°C недопустимо из-за возможных потерь свинца [4]. Пробу разлагают соляной, азотной, фтористоводородной и хлорной кислотами.

Для устранения помех при атомно-абсорбционном определении элементов используют ряд приемов [1, 4, 5]. Так, во избежание помех, связанных с близким расположением резонансных и нерезонансных линий в спектре, излучаемом спектральной лампой, в ряде случаев применяют узкие щели монохроматора.

Наибольшую опасность представляют линии меди, т.к. в большинстве ламп в качестве подложки в катоде используют медь или ее сплавы. Например, рядом с линией свинца $\lambda=283,3$ нм расположена линия меди $\lambda=282,4$ нм, частично перекрывающая линию свинца и при широкой щели дающая искажения измеряемой величины абсорбции.

При определении предельно низких концентраций элементов в растворах, содержащих более 3 мг/см³ кальция, натрия и железа в сумме, необходимо учитывать фоновые помехи.

В большинстве современных атомно-абсорбционных спектрофотометрах предусмотрен режим автоматического учета фона. При отсутствии этого режима или при работе на однолучевых одноканальных спектрофотометрах неселективные помехи учитывают, измеряя две величины: поглощение резонансной линии и поглощение нерезонансной линии. Величину атомного поглощения находят по разности. Близко расположенные нерезонансные линии, рекомендуемые для учета неселективных помех приведены в таблице 1. При измерениях на двухлучевых спектрофотометрах с дейтериевой лампой в качестве источника излучения неселективные помехи учитываются автоматически. При анализе проб неизвестного состава применяют метод добавок.

Таблица 1.

Спектральные линии для учета неселективных помех

Аналитическая линия определяемого элемента, нм		Линии для учета неселективных помех, нм					
<i>Cu</i>	324,8	<i>Cd</i>	326,1	<i>Cd</i>	324,4	<i>Mn</i>	324,0
<i>Cd</i>	228,8	<i>Cd</i>	226,5				
<i>Zn</i>	213,8	<i>Co</i>	218,2	<i>Cd</i>	214,4		
<i>Pb</i>	283,3	<i>Cd</i>	283,6				
<i>Ni</i>	232,0	<i>Co</i>	238,3	<i>Ni</i>	231,6		
<i>Mn</i>	279,5	<i>Cd</i>	276,4	<i>Co</i>	279,1	<i>Mn</i>	280,0
		<i>Mn</i>	280,3				

2. ЗНАЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика количественного химического анализа обеспечивает с вероятностью $P = 0,95$ получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 2.

Указанные в таблице 2 погрешности соответствуют требованиям к точности, принятым в МПР РФ [3].

Таблица 2.

Диапазон измерений, значения характеристики погрешности измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$

Элемент	Диапазон измерений элементов, мг/кг	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений) $\pm \Delta$, мг/кг
Марганец (<i>Mn</i>)	от 200 до 500 вкл.	0,41 С
	св. 500 до 1000 вкл.	0,33 С
	св. 1000 до 2000 вкл.	0,22 С
	св. 2000 до 5000 вкл.	0,16 С
Цинк (<i>Zn</i>)	от 20 до 50 вкл.	0,57 С
	св. 50 до 100 вкл.	0,53 С
	св. 100 до 200 вкл.	0,49 С
	св. 200 до 500 вкл.	0,41 С
	св. 500 до 1000 вкл.	0,35 С
Свинец (<i>Pb</i>)	от 10 до 100 вкл.	0,59 С
	св. 100 до 200 вкл.	0,51 С
	св. 200 до 500 вкл.	0,41 С
Медь (<i>Cu</i>)	от 20 до 200 вкл.	0,59 С
	св. 200 до 500 вкл.	0,49 С
Никель (<i>Ni</i>)	от 20 до 50 вкл.	0,59 С
	св. 50 до 100 вкл.	0,49 С
	св. 100 до 200 вкл.	0,45 С
Кадмий (<i>Cd</i>)	от 2 до 50 вкл.	0,59 С

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений.

- Атомно-абсорбционный спектрофотометр любой марки. Прибор поверяют 1 раз в год.
- Весы аналитические лабораторные, 2 кл. точности, ГОСТ 24104. Весы поверяют 1 раз в год.
- Весы технические лабораторные, 4 кл. точности, ГОСТ 24104. Весы поверяют 1 раз в год.
- Спектральные лампы любого типа, излучающие спектр определяемых элементов (*Mn, Zn, Pb, Cu, Ni, Cd*).
- Колбы мерные 1-50 (100, 500, 1000) - 2, ГОСТ 1770.
- Пипетки мерные 6-2-5 (10), ГОСТ 20292.
- Пипетки мерные 2-2-5 (10, 15, 20, 50), ГОСТ 20292.
- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25, 50, 250, 1000), ГОСТ 1770.

3.2. Вспомогательное оборудование, посуда.

- Муфельная печь с регулируемой температурой нагрева не ниже 800°C, ТУ 16-531-641.
- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева, ГОСТ 14419.
- Баллон с пропан-бутаном, снабженный редуктором и очистительным фильтром, ГОСТ 15860.
- Баллон с ацетиленом, снабженный редуктором и очистительным фильтром, ГОСТ 5487.
- Воронки ВФ-1-56 (80), ХС, ГОСТ 25336.
- Стаканы В-2-50, ТХС, ГОСТ 25336.
- Чашки из стеклоглуглерода СУ-2000 диаметром 95 мм, ТУ 48-20-117.
- Тигли фарфоровые диаметром 40-50 мм, ГОСТ 9147.

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

3.3. Стандартные образцы состава.

Стандартные образцы состава (ГСО) или аттестованные смеси (АС) с аттестованным содержанием элементов, охватывающим весь определяемый диапазон. Погрешность аттестации содержаний элементов с ГСО и АС должна быть незначимой по сравнению с погрешностью методики (таблица 2) ГСО и АС должны быть близкими по составу и содержанию элементов к анализируемым пробам.

3.4. Реактивы и материалы.

- Азотная кислота, осч 27-50, ГОСТ 11125.
- Соляная кислота, осч 20-4, ГОСТ 14261.
- Фтористоводородная кислота, осч 27-5, ТУ 6-09-3401.
- Хлорная кислота, хч, ТУ 6-09-2878.

- Водорода пероксид, чда, ГОСТ 10929.
- Кадмий металлический, 99,9, ГОСТ 22860.
- Марганец металлический, 99,9, ГОСТ 6008.
- Медь металлическая, 99,9, ГОСТ 859.
- Никель металлический, 99,9, ГОСТ 849.
- Свинец металлический, 99,9, ГОСТ 3778.
- Цинк металлический, 99,9, ГОСТ 3640.
- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.
- Вода бидистиллированная (дистиллированная вода по ГОСТ 6709, перегнанная повторно), ГОСТ 20298.
- Фильтры обеззоленные «белая лента», диаметром 9 см, ТУ 6-09-1678.

Все реактивы и материалы, используемые для анализа, должны быть указанной квалификации.

Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не хуже указанных выше.

4. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

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

Температура окружающего воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Относительная влажность $(80 \pm 5)\%$.

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 почвы 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.

6. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА.

6.1. Подготовка прибора к работе.

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

6.2. Приготовление вспомогательных растворов.

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

6.2.2. Соляная кислота, разбавленная 1:1. К объему бидистиллированной воды приливают равный объем соляной кислоты, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.3. Соляная кислота с молярной концентрацией 3 моль/дм³. 250 см³ соляной кислоты помещают мерную колбу на 1000 см³, доводят бидистиллированной водой до метки, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.4. Соляная кислота с молярной концентрацией 2,5 моль/дм³. 210 см³ соляной кислоты помещают в мерную колбу на 1000 см³, доводят до метки бидистиллированной водой, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.3. Приготовление градуировочных растворов марганца, цинка, свинца, меди, никеля.

6.3.1. Приготовление растворов А с концентрацией определяемого элемента 1000 мкг/см³.

Растворы А готовят в соответствии с таблицей 3 из металлов (по п. 3.4). Срок хранения растворов 1 год. Растворы должны быть прозрачными.

Таблица 3

Приготовление градуировочных растворов А

Элемент	Навеска, г	Растворение (обработка кислотами при нагревании)	Объем раствора, см ³
<i>Cu</i>	0,500	20 см ³ <i>HNO</i> ₃ (1:1), удаляют <i>HNO</i> ₃ *, остаток растворяют в 10 см ³ <i>HCl</i> (1:1). Доливают до метки 0,7М <i>HCl</i> .	500
<i>Cd</i>	0,500	20 см ³ <i>HNO</i> ₃ (1:1), удаляют <i>HNO</i> ₃ , остаток растворяют в 10 см ³ <i>HCl</i> (1:1), доливают до метки 0,7М <i>HCl</i> .	500
<i>Zn</i>	1,000	20 см ³ <i>HCl</i> (1:1), доливают до метки 0,7М <i>HCl</i>	1000
<i>Pb</i>	0,500	20 см ³ <i>HNO</i> ₃ (1:1), удаляют <i>HNO</i> ₃ , остаток растворяют в 10 см ³ <i>HCl</i> (1:1), доливают до метки 3М <i>HCl</i>	500
<i>Ni</i>	0,500	20 см ³ <i>HNO</i> ₃ (1:1), удаляют <i>HNO</i> ₃ , остаток растворяют в 10 см ³ <i>HCl</i> (1:1), доливают до метки 0,7М <i>HCl</i> .	500
<i>Mn</i>	0,500	20 см ³ <i>HNO</i> ₃ (1:1), удаляют <i>HNO</i> ₃ , остаток растворяют в 10 см ³ <i>HCl</i> (1:1) + несколько капель <i>H</i> ₂ <i>O</i> ₂ ; доливают до метки 0,7М <i>HCl</i> .	500

*Азотную кислоту удаляют во всех случаях двукратной обработкой соляной кислотой (1:1) и упариванием раствора досуха.

6.3.2. Приготовление раствора Б с концентрацией определяемого элемента 100 мкг/см^3 .

В мерную колбу на 500 см^3 помещают по $50,0 \text{ см}^3$ раствора А каждого металла, доводят до метки $0,7\text{М}$ раствором соляной кислоты и перемешивают. Срок хранения 6 месяцев. Раствор должен быть прозрачным.

6.3.3. Приготовление раствора В с концентрацией определяемого элемента 10 мкг/см^3 .

В мерную колбу на 100 см^3 помещают $10,0 \text{ см}^3$ раствора Б, доводят до метки $0,7 \text{ М}$ раствором соляной кислоты и перемешивают. Срок хранения 1 месяц. Раствор должен быть прозрачным.

6.3.4. Приготовление раствора Г с концентрацией определяемого элемента 1 мкг/см^3 .

В мерную колбу на 100 см^3 помещают $10,0 \text{ см}^3$ раствора В, доводят до метки $0,7 \text{ М}$ раствором соляной кислоты и перемешивают. Раствор готовят в день применения.

6.4. Построение градуировочного графика.

В мерные колбы на 100 см^3 помещают указанные в таблице 4. количества градуировочных растворов, доливают $0,7\text{М}$ раствором соляной кислоты до метки и перемешивают. Растворы 1-5 готовят в день применения, растворы 6-11 устойчивы в течение месяца. Растворы хранят в плотно закрытых полиэтиленовых сосудах.

Градуировочный график строят, откладывая по оси абсцисс концентрацию элемента в растворе (мкг/см^3), по оси ординат - соответствующую величину атомной абсорбции.

Таблица 4.

Приготовление растворов для градуировочного графика

Номер раствора	Объем стандартного раствора, взятого для разбавления, см^3	Концентрация каждого элемента, мкг/см^3
1	$2,5 \text{ см}^3$ раствора Г	0,025
2	$5,0 \text{ см}^3$ раствора Г	0,050
3	$20,0 \text{ см}^3$ раствора Г	0,20
4	$5,0 \text{ см}^3$ раствора В	0,50
5	$10,0 \text{ см}^3$ раствора В	1,0
6	$20,0 \text{ см}^3$ раствора В	2,0
7	$5,0 \text{ см}^3$ раствора Б	5,0
8	$8,0 \text{ см}^3$ раствора Б	8,0
9	$10,0 \text{ см}^3$ раствора Б	10,0
10	$15,0 \text{ см}^3$ раствора Б	15,0
11	$20,0 \text{ см}^3$ раствора Б	20,0

Измерение абсорбции проводят, как указано в п. 7.2. Градуировочные графики строят, откладывая по оси абсцисс концентрацию элемента в градуировочном растворе (мкг/см^3), по оси ординат - соответствующую величину атомной абсорбцию.

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 концентрации определяемого элемента приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

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

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

- где
- C - результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки;
 - C_0 - значение массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки;
 - Δ - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки (C_0). Значения Δ приведены в табл.2.

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

Если градуировочная характеристика не стабильна, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других растворов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новую шкалу градуировочных растворов, по которым строят градуировочные графики.

7. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

7.1. Разложение пробы

Навеску 0,1000 - 0,5000 г, в зависимости от предполагаемого содержания, помещают в фарфоровый тигель, ставят в холодную муфельную печь и прокаливают при 400–450°C в течение двух часов. Остаток после прокаливания количественно переносят в чашку из стеклоглерида, приливают 7-10 см³ азотной, 10-20 см³ соляной и 10 см³ фтористоводородной кислот, нагревают и упаривают до влажных солей. Приливают 5 см³ соляной кислоты и выпаривают досуха. Операцию повторяют еще раз. К остатку приливают 20 см³ 0,7М раствора соляной кислоты и нагревают до растворения солей. Раствор переносят в мерную колбу на 50 см³, доливают до метки 0,7М раствором соляной кислоты и перемешивают.

Если заведомо известно, что органических веществ в пробе немного, навеску 0,1-0,5 г помещают в чашку из стеклоглерида, приливают 10 см³ азотной и 20 см³ фтористоводородной кислот, нагревают и упаривают до влажных солей. Приливают 5 см³ соляной кислоты и далее как описано выше.

Если проба разложилась не полностью, после обработки азотной и фтористоводородной кислотами, добавляют еще 10 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха, до полного удаления фтористоводородной кислоты. К сухому остатку приливают 5 см³ азотной кислоты, осторожно нагревают до растворения солей и переносят в стаканчик на 50 см³, обмывая стенки чашки

водой. Стаканчик помещают на плитку и упаривают раствор до 5 см³. Затем добавляют 10 см³ азотной и 3 см³ хлорной кислот, нагревают до появления паров хлорной кислоты и усиливают нагрев (чтобы усиленно выделялись пары). При необходимости (если растворы остаются темными) в дымящуюся хлорную кислоту добавляют по каплям, очень осторожно, азотную кислоту. После полного разложения образца (раствор должен быть бесцветным или слабо желтым) раствор выпаривают досуха, добавляют 3 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Остаток растворяют в 20 см³ 0,7М соляной кислоты, переносят раствор в мерную колбу на 50 см³, доливают до метки 0,7М соляной кислоты и перемешивают.

Одновременно с партией проб выполняют «контрольный» опыт.

7.2. Измерение атомной абсорбции

Атомно-абсорбционный спектрофотометр подготавливают к работе в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. Атомную абсорбцию низких содержаний элементов измеряют с дейтериевым корректором фона, а при его отсутствии учитывают неселективное поглощение по близлежащей нерезонансной линии. Основные условия атомно-абсорбционного определения элементов представлены в табл.5.

Таблица 5

Основные условия атомно-абсорбционного определения элементов

Элемент	Резонансная линия, нм	Спектральная ширина щели, нм	Пламя	Характеристическая концентрация, мкг/см ³	Верхний предел градуировочной зависимости, мкг/см ³
<i>Mn</i>	279,5	< 0,2	Воздух-ацетилен	0,050	10,00
<i>Zn</i>	213,8	0,1 - 0,5	Воздух-пропан	0,050	5,00
<i>Pb</i>	283,3	< 0,2	--"--	0,50	30,00
<i>Cu</i>	324,8	0,1 - 0,5	--"--	0,050	10,00
<i>Ni</i>	232,0	< 0,2	воздух-ацетилен	0,50	10,00
<i>Cd</i>	228,8	0,1 - 0,5	воздух-пропан	0,050	5,00

При измерении пользуются методом градуировочного графика или методом добавок. В первом случае фотометрируют последовательно растворы для градуировки и анализируемые. Измерения повторяют не менее двух раз. После каждого измерения распыляют воду в течение 5-7 секунд. Через каждые 10 измерений для контроля режима фотометрируют один-два раствора для градуировки. Если чувствительность определения изменилась, фотометрируют всю серию растворов для градуировки. Если содержание определяемого элемента в растворе выходит за пределы прямолинейной градуировочной зависимости (табл.5), раствор разбавляют 0,7М раствором соляной кислоты.

Содержание определяемого элемента в растворе определяют по градуировочному графику, построенному в координатах абсорбция A - концентрация элементов в градуировочных растворах C .

При измерении по методу добавок берут три одинаковые аликвотные части анализируемого раствора. К одной из них добавляют градуировочный раствор с содержанием определяемого элемента, близким к предполагаемому содержанию в анализируемом растворе, ко второй - градуировочный раствор с содержанием определяемого элемента в два раза превышающим предполагаемое содержание. Объем третьей аликвотной части уравнивают с объемом двух первых, добавляя 0,7М раствор соляной кислоты. Все растворы последовательно фотометрируют.

По оси абсцисс откладывают концентрацию элемента в добавляемых градуировочных растворах, мкг/см^3 (концентрация элемента в растворе без добавки принимается за нуль). По оси ординат откладывают величину атомной абсорбции. Полученную прямую продлевают до пересечения с осью абсцисс. Отсекаемый на оси абсцисс отрезок соответствует содержанию элемента в анализируемом растворе. Если график непрямолинеен, раствор разбавляют и снова готовят раствор с добавками меньшей концентрации. Содержание элемента в пробе (C , мг/кг) рассчитывают по формуле 1.

8. ОБРАБОТКА И ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Массовую долю элемента в пробе (C , мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{C_1 \cdot V \cdot K}{H}, \quad (1)$$

- где C_1 - концентрация элемента в растворе, найденная по градуировочному графику за вычетом результата «контрольного» опыта, мкг/см^3 ;
 V - объем раствора, см^3 .
 K - коэффициент, показывающий во сколько раз разбавлен раствор;
 H - масса навески пробы, г.

9. ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения заносят в протокол КХА в виде:

$$C \text{ и } \Delta, P=0,95,$$

где C - массовая доля определяемого элемента (мг/кг) в пробе,
 Δ - характеристика погрешности измерения массовой доли определяемого элемента в пробе (C) при $P=0,95$.

Значения Δ приведены в таблице 2. 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, исполнители и т.д.) с нормативом (пределом) оперативного контроля D .

Внутрилабораторную прецизионность контрольных измерений признают удовлетворительной, если:

$$D_k = |C_p - C_k| \leq D.$$

Значения D приведены в таблице 6. Выбор значения D проводят по значению:

$$\bar{C} = \frac{C_p + C_k}{2}$$

Таблица 6

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

Элемент	Диапазон измерений элемента, мг/кг	Значения нормативов контроля (для двух измерений, $m=2$), мг/кг	
		Внутрилабораторной прецизионности, D	Повторяемости, d
Марганец (<i>Mn</i>)	от 200 до 500 вкл.	0,49 C	0,25 C
	св. 500 до 1000 вкл.	0,40 C	0,20 C
	св. 1000 до 2000 вкл.	0,26 C	0,13 C
	св. 2000 до 5000 вкл.	0,19 C	0,10 C
Цинк (<i>Zn</i>)	от 20 до 50 вкл.	0,68 C	0,34 C
	св. 50 до 100 вкл.	0,63 C	0,32 C
	св. 100 до 200 вкл.	0,58 C	0,29 C
	св. 200 до 500 вкл.	0,49 C	0,25 C
	св. 500 до 1000 вкл.	0,42 C	0,21 C
Свинец (<i>Pb</i>)	от 10 до 100 вкл.	0,70 C	0,35 C
	св. 100 до 200 вкл.	0,58 C	0,29 C
	св. 200 до 500 вкл.	0,49 C	0,25 C
Медь (<i>Cu</i>)	от 20 до 200 вкл.	0,70 C	0,35 C
	св. 200 до 500 вкл.	0,59 C	0,30 C
Никель (<i>Ni</i>)	от 20 до 50 вкл.	0,70 C	0,35 C
	св. 50 до 100 вкл.	0,59 C	0,30 C
	св. 100 до 200 вкл.	0,54 C	0,27 C
Кадмий (<i>Cd</i>)	от 2 до 50 вкл.	0,70 C	0,35 C

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 6, гр.4.

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 рабочим 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 K вычисляют по формуле:

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

где Δ - значение характеристики погрешности измерений (без учета знака), соответствующее содержанию компонента в образце для контроля. Значение Δ приведены в таблице 2.

11. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

Для обеспечения точности необходимо строго соблюдать пропись инструкции.

Соблюдать величину навески пробы, объем раствора и аликвотной части. Пробы после обжига следует вынимать из муфельной печи охлажденными. Приготовленные градуировочные растворы и стандартные образцы должны храниться в химической посуде с притертыми пробками.

С каждой партией проб анализируют стандартный образец (ГСО или СО предприятия, аттестованный на содержание элемента. Параллельно ведут «контрольный» опыт для проверки чистоты реактивов и посуды.

Атомную абсорбцию свинца, а также предельно низких содержаний кадмия и никеля измеряют с дейтериевым корректором фона, а при его отсутствии учитывают неселективное поглощение по близлежащей нерезонансной линии.

Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-212-04 [3].

Правильность результатов контролируют в соответствии с ОСТ 41-08-265-02 [6].

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. Корпуса блоков приборов должны быть заземлены.

12.6. При выполнении анализа необходимо строго соблюдать меры безопасности, предусмотренные в руководстве по эксплуатации атомно-абсорбционного спектрофотометра.

12.7. При пользовании кислотами, приготовлении градуировочных растворов, растворов реактивов следует руководствоваться общими правилами работы в химико-аналитических лабораториях [2].

12.8. Измерительные пипетки должны быть снабжены закрепленными на них резиновыми грушами.

12.9. Закрытые помещения при использовании в них приборов должны быть оснащены вентиляцией.

12.10. Выполнение измерений может проводить химик-аналитик, владеющий техникой анализа, изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атомно-абсорбционное пламенно-фотометрическое определение меди, цинка, кадмия, висмута, сурьмы, свинца, кобальта, никеля, железа и марганца в горных породах, рудах и технологических растворах. Инструкция НСАМ №155-ХС. М., ВИМС, 1978.

2. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. ВИЭМС, М., 1976.

3. 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.

4. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. Новосибирск, Наука, 1986 г.

5. Столярова И.А., Филатова М.П. Атомно-абсорбционная спектроскопия при анализе минерального сырья. Л., Недра, 1981 г.

6. ОСТ 41-08-265-02. Управление качеством аналитических работ. Статистический контроль воспроизводимости, правильности и точности результатов количественного химического анализа. М.2002.

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

Аккредитованная метрологическая служба, аттестат рег. № 01.00115-01

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 341

об аттестации методики количественного химического анализа № 341-ХС

Методика количественного химического анализа: Определение марганца, цинка, свинца, меди, никеля, кадмия в почвах и донных отложениях пламенным атомно-абсорбционным методом

разработана Институтом минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ)

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 $P=0,95$.

Элемент	Диапазон измерений элементов, мг/кг	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), Δ , мг/кг
1	2	3
Марганец (Mn)	от 200 до 500 вкл.	0,41 С
	св. 500 до 1000 вкл.	0,33 С
	св. 1000 до 2000 вкл.	0,22 С
	св. 2000 до 5000 вкл.	0,16 С
Цинк (Zn)	от 20 до 50 вкл.	0,57 С
	св. 50 до 100 вкл.	0,53 С
	св. 100 до 200 вкл.	0,49 С
	св. 200 до 500 вкл.	0,41 С
	св. 500 до 1000 вкл.	0,35 С

1	2	3
Свинец (<i>Pb</i>)	от 10 до 100 вкл.	0,59 С
	св. 100 до 200 вкл.	0,51 С
	св. 200 до 500 вкл.	0,41 С
Медь (<i>Cu</i>)	от 20 до 200 вкл.	0,59 С
	св. 200 до 500 вкл.	0,49 С
Никель (<i>Ni</i>)	от 20 до 50 вкл.	0,59 С
	св. 50 до 100 вкл.	0,49 С
	св. 100 до 200 вкл.	0,45 С
Кадмий (<i>Cd</i>)	от 2 до 50 вкл.	0,59 С

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

2.1. Диапазон измерений, значения нормативов (пределов) контроля внутрилабораторной прецизионности и воспроизводимости.

Элемент	Диапазон измерений мг/кг	Значения нормативов (пределов) (для двух результатов измерений $m=2$) мг/кг	
		внутрилабораторного контроля, $P=0,90$	внешнего контроля, $P=0,95$
Марганец (<i>Mn</i>)	от 200 до 500 вкл.	0,49 С	0,58 С
	св. 500 до 1000 вкл.	0,40 С	0,47 С
	св. 1000 до 2000 вкл.	0,26 С	0,31 С
	св. 2000 до 5000 вкл.	0,19 С	0,23 С
Цинк (<i>Zn</i>)	от 20 до 50 вкл.	0,68 С	0,81 С
	св. 50 до 100 вкл.	0,63 С	0,75 С
	св. 100 до 200 вкл.	0,58 С	0,69 С
	св. 200 до 500 вкл.	0,49 С	0,58 С
	св. 500 до 1000 вкл.	0,42 С	0,50 С
Свинец (<i>Pb</i>)	от 10 до 100 вкл.	0,70 С	0,83 С
	св. 100 до 200 вкл.	0,58 С	0,69 С
	св. 200 до 500 вкл.	0,49 С	0,58 С
Медь (<i>Cu</i>)	от 20 до 200 вкл.	0,70 С	0,83 С
	св. 200 до 500 вкл.	0,58 С	0,69 С
Никель (<i>Ni</i>)	от 20 до 50 вкл.	0,70 С	0,83 С
	св. 50 до 100 вкл.	0,58 С	0,69 С
	св. 100 до 200 вкл.	0,54 С	0,64 С
Кадмий (<i>Cd</i>)	от 2 до 50 вкл.	0,70 С	0,83 С

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

Элемент	Диапазон измерений, мг/кг	Норматив внутрилабораторного контроля погрешности, К, мг/кг (P=0,90)	Норматив внешнего контроля погрешности, К, мг/кг (P=0,95)
Марганец (<i>Mn</i>)	от 200 до 500 вкл.	0,34 С	0,41 С
	св. 500 до 1000 вкл.	0,28 С	0,33 С
	св. 1000 до 2000 вкл.	0,18 С	0,22 С
	св. 2000 до 5000 вкл.	0,13 С	0,16 С
Цинк (<i>Zn</i>)	от 20 до 50 вкл.	0,48 С	0,57 С
	св. 50 до 100 вкл.	0,45 С	0,53 С
	св. 100 до 200 вкл.	0,41 С	0,49 С
	св. 200 до 500 вкл.	0,34 С	0,41 С
	св. 500 до 1000 вкл.	0,29 С	0,35 С
Свинец (<i>Pb</i>)	от 10 до 100 вкл.	0,50 С	0,59 С
	св. 100 до 200 вкл.	0,43 С	0,51 С
	св. 200 до 500 вкл.	0,34 С	0,41 С
Медь (<i>Cu</i>)	от 20 до 200 вкл.	0,50 С	0,59 С
	св. 200 до 500 вкл.	0,41 С	0,49 С
Никель (<i>Ni</i>)	от 20 до 50 вкл.	0,50 С	0,59 С
	св. 50 до 100 вкл.	0,41 С	0,49 С
	св. 100 до 200 вкл.	0,38 С	0,45 С
Кадмий (<i>Cd</i>)	от 2 до 50 вкл.	0,50 С	0,59 С

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.