

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 № 342 - ХС

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ, НИКЕЛЯ, ХРОМА, ЦИНКА В РАСТЕНИЯХ
ПЛАМЕННЫМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ И С
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ

(редакция 2005 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Копия 10 ИЮН 2006

Москва, 2006



№ 342-ХС ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ, НИКЕЛЯ, ХРОМА,
ЦИНКА В РАСТЕНИЯХ ПЛАМЕННЫМ АТОМНО-
АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ И С
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ

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

ИСПОЛНИТЕЛИ: И.И. Назаренко, И.В. Кислова, Т.А.Абрамова

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
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 КАДМИЯ, НИКЕЛЯ, ХРОМА, ЦИНКА В РАСТЕНИЯХ ПЛАМЕННЫМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ И С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ

НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для определения кадмия, никеля, хрома и цинка в растениях, в том числе в сельскохозяйственных культурах (пшенице, овсе, горохе, картофеле, корнеплодах, клевере, кукурузе) при массовой доле 0, 1-5 мг/кг кадмия, 0,2-50 мг/кг хрома, 0, 5-10 мг/кг никеля и 20-500 мг/кг цинка.

1. СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

Метод основан на поглощении резонансного излучения источника света нейтральными атомами определяемых элементов, образующимися в результате атомизации элементов в пламени или графитовой трубчатой печи. Используются окислительные несветящиеся пламена пропан-бутан-воздух или ацетилен-воздух.

Для учета неселективного поглощения применяют дейтериевый корректор.

Определение содержания кадмия $< 0,5$ мг/кг, хрома < 1 мг/кг, никеля < 2 мг/кг проводят в графитовой трубчатой печи. Более высокие содержания этих элементов определяют в режиме пламенной атомизации.

При определении цинка используется только пламя, т.к. содержание цинка в растениях достаточно высокое [6].

Определяемые элементы не образуют труднолетучих и труднодиссоциирующих соединений, поэтому они могут быть определены как в высокотемпературном, так и низкотемпературном пламени. Более горячее пламя не дает выигрыша в чувствительности, т.к. уже в низкотемпературном пламени элементы находятся почти полностью в виде свободных атомов. Элементы определяют в окисленных, несветящихся пламенах смесей пропан-бутан-воздух или воздух-ацетилен. Потенциалы ионизации атомов элементов достаточно высоки и поэтому ионизация атомов в пламени воздух-ацетилен незначительна. Все это обеспечивает высокую степень атомизации элементов (80-90%) и достаточно низкие пределы обнаружения.

При электротермической атомизации в поглощающем слое создается более высокая концентрация атомов, чем в пламени, и благодаря этому чувствительность увеличивается. Мешающее влияние макрокомпонентов при непламенном определении проявляется гораздо больше, чем в пламени и оно уменьшается в ряду $Na < K < Ca < Mg$. Наибольшее влияние матрицы обнаружено при определении кадмия. Для снижения матричных помех при определении элементов в графитовой кювете применяют различные модификаторы матрицы. В данной методике в качестве модификатора матрицы при определении кадмия применяют сульфат аммония.

Пары пробы на стадии атомизации внутри трубки представляют сложную смесь химических соединений и свободных атомов, состав пара постоянно изменяется в процессе испарения, поэтому выбор оптимальных температурно-временных режимов определяет надежность получаемых результатов.

При определении элементов в пламени измерения абсорбции проводят по методу градуировочного графика. В графитовой трубчатой печи в значительной степени

проявляется влияние состава анализируемого раствора на абсорбцию *Pb*, *Cr*, *Ni*, поэтому измерение абсорбции проводят методом добавок. При использовании градуировочных растворов аналогичных по составу с анализируемым, можно применять метод градуировочного графика.

Особенно важное значение имеет подготовка проб для анализа. Во избежании потерь легколетучих элементов и обеспечения полноты сжигания органического вещества применяют двухстадийное озоление.

На первой стадии разложения - при сухом озолении в муфельной печи - недопустимо поднимать температуру выше 400–450°C из-за возможной потери *Ni*, *Cd*, *Cr*, *Zn* [4]. При такой низкой температуре органическое вещество сжигается не полностью, поэтому на следующий день в тигель с остатком добавляют 3-5 капель концентрированной азотной кислоты и вновь озолению в течение двух часов. В результате двух последовательных операций озоления полностью выгорает органическое вещество и остается маленький белый остаток, легко растворимый в 1М растворе *HCl*.

Если в образцах содержится кремний в большом количестве, то образующийся при растворении остатка от озоления осадок может сорбировать цинк, кадмий и никель что приведет к их потере, особенно в тех случаях, когда для анализа берут большую навеску (5 г). Поэтому, при высоком содержании кремния, например, в овсе, горохе, клевере, стерне, отрубях, остаток дополнительно обрабатывают смесью фтористоводородной и соляной кислот.

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 1.

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

Таблица 1.

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
Кадмий	0,1 – 4,9	0,59 С
Никель	0,5 – 9,9	0,59 С
Хром	0,2 – 9,9	0,59 С
	10,0 – 19,9	0,55 С
	20,0 – 49,9	0,41 С
Цинк	20,0 – 49,9	0,57 С
	50,0 – 99,9	0,53 С
	100,0 – 199,9	0,49 С
	200,0 – 499,9	0,41 С

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений.

- Атомно-абсорбционный спектрофотометр любой марки с электротермическим атомизатором и дейтериевым корректором фона. 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 (*Cd*, *Ni*, *Cr*, *Zn*).
- Колбы мерные 1-25, (100, 500, 1000) - 2, ГОСТ 1770.
- Микропипетки на 50 мкдм³, ГОСТ 20292.
- Пипетки 5-2-1, ГОСТ 20292.
- Пипетки 6-2-5 (10), ГОСТ 20292.
- Пипетки 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 КО-14 или аналогичная, с регулируемой мощностью нагрева, ТУ 16-531-641.
- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева, ГОСТ 14419.
- Трубки графитовые для электротермического атомизатора.
- Компрессор для получения сжатого воздуха любого типа или воздух сжатый в баллонах, ГОСТ 17443.
- Пропан-бутан в баллонах, снабженных редуктором и очистительным фильтром, ГОСТ 15860.
- Ацетилен технический в баллонах, снабженных редуктором, ГОСТ 5457.
- Аргон газообразный (99,99%) в баллоне, снабженном редуктором, ГОСТ 10197.
- Аквадистиллятор одноступенчатый или двухступенчатый, ГОСТ 28165
- Воронка Бюхнера, ГОСТ 25336.
- Стаканы В-1-300, ТХС, ГОСТ 25336.
- Тигли с пористым стеклянным фильтром № 3, 4, ГОСТ 25336.
- Тигли фарфоровые диаметром 40-50 мм, ГОСТ 9147.
- Чашки фарфоровые диаметром 130 мм, ГОСТ 9147.
- Чашки из стеклоуглерода СУ-2000 диаметром 95 мм, ТУ 48-20-117.

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) с аттестованной массовой долей цинка от 20 до 500 мг/кг, никеля от 0,5 до 10 мг/кг, кадмия от 0,1 до 5 мг/кг, хрома от 0,2 до 50 мг/кг, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (таблица 2). ГСО 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.
- Аммоний серноокислый, осч 6-4, ТУ 6-09-1038.
- Водорода пероксид, чда, ГОСТ 10929.
- Калий двуххромовокислый, хч, ГОСТ 4220.
- Кадмий металлический 99,9, ГОСТ 22860.
- Никель металлический 99,9, ГОСТ 849.
- Цинк металлический 99,9, ГОСТ 3640.
- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.
- Вода бидистиллированная или дионизированная (дистиллированная вода по ГОСТ 6709, перегнанная повторно или пропущенная через колонку с ионообменной смолой, ГОСТ 20298).

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

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 растений, в том числе сельскохозяйственных культур, осуществляют по действующим у заказчика нормативным документам.

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

6.2. Подготовка посуды.

Всю используемую для анализа проб посуду промывают разбавленной 1:1 азотной кислотой, затем большим количеством водопроводной и (или) дистиллированной воды и ополаскивают 3-4 раза бидистиллированной водой. **Не допускается обработка посуды смесями, содержащими хром.**

6.3. Приготовление вспомогательных растворов.

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

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

6.3.3. Соляная кислота с молярной концентрацией 2,5 моль/дм³. 208 см³ соляной кислоты помещают в мерную колбу на 1000 см³, доводят бидистиллированной водой до метки, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.3.4. Соляная кислота с молярной концентрацией 1 моль/дм³. 83 см³ соляной кислоты помещают в мерную колбу на 1000 см³, доводят бидистиллированной водой до метки, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.3.5. Соляная кислота с молярной концентрацией 0,5 моль/дм³. 42 см³ соляной кислоты помещают в мерную колбу на 1000 см³, доводят бидистиллированной водой до метки, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.3.6. Аммоний серноокислый, раствор с массовой концентрацией 5г/дм³. 500 мг серноокислого аммония растворяют в 100 см³ бидистиллированной воды, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.3.7. Калий двуххромовокислый, перекристаллизованный. 100 г калия двуххромовокислого растворяют в стакане на 300 см³ в 150 см³ бидистиллированной воды при нагревании до температуры кипения. Энергично размешивая, раствор выливают тонкой струей в фарфоровую чашку для получения мелких кристаллов. Охлаждают раствор ледяной водой и выпавшие кристаллы отфильтровывают отсасыванием на воронке Бюхнера с пористым стеклянным фильтром. Фильтр с осадком сушат 2-3 часа в сушильном шкафу при температуре 100–105°C, измельчают стеклянной палочкой с опаенным концом и окончательно высушивают при температуре 130–150°C в течение 10-12 часов [7]. Хранят в стеклянном сосуде с притертой пробкой. Срок хранения не ограничен.

6.4. Приготовление градуировочных растворов.

6.4.1. Приготовление растворов цинка.

6.4.1.1. Приготовление раствора А с концентрацией цинка 1000 мкг/см³.

Навеску 1,0000 г металлического цинка растворяют при нагревании в 20 см³ *HCl* (1:1), количественно переносят в мерную колбу на 1000 см³, доливают до метки 2,5М раствором *HCl*, перемешивают. Срок хранения 1 год.

6.4.1.2. Приготовление раствора Б с концентрацией цинка 100 мкг/см³.

В мерную колбу на 500 см³ помещают 50 см³ раствора А, доливают до метки 1М раствором соляной кислоты и перемешивают. Срок хранения 6 месяцев.

6.4.1.3. Приготовление раствора В с концентрацией цинка 10 мкг/см³.

В мерную колбу на 100 см³ помещают 10 см³ раствора Б, доливают до метки 1М раствором соляной кислоты и перемешивают. Срок хранения 3 месяца.

6.4.1.4. Приготовление раствора Г с концентрацией цинка 1 мкг/см³.

В мерную колбу на 100 см³ помещают 10 см³ раствора В, доливают до метки 1М раствором соляной кислоты и перемешивают. Раствор готовят в день применения.

6.4.2. Приготовление растворов никеля.

6.4.2.1. Приготовление раствора А с концентрацией никеля 1000 мкг/см³.

Навеску 0,5000 г металлического никеля растворяют при нагревании в 20 см³ *HNO₃* (1:1), удаляют *HNO₃* двукратной обработкой соляной кислотой (1:1) и упаривают раствор досуха. Остаток растворяют в 10 см³ *HCl* (1:1), переносят в мерную колбу на 500 см³ 1М раствором *HCl*, доводят до метки той же кислотой и перемешивают. Срок хранения 1 год.

6.4.2.2. Приготовление раствора Б с концентрацией никеля 100 мкг/см³.

В мерную колбу на 500 см³ помещают 50 см³ раствора А, доливают до метки 1М раствором соляной кислоты и перемешивают. Срок хранения 6 месяцев.

6.4.2.3. Приготовление раствора В с концентрацией никеля 10 мкг/см³.

В мерную колбу на 100 см³ помещают 10 см³ раствора Б, доливают до метки 1М раствором соляной кислоты и перемешивают. Срок хранения 3 месяца.

6.4.2.4. Приготовление раствора Г с концентрацией никеля 1 мкг/см³.

В мерную колбу на 100 см³ помещают 10 см³ раствора В, доливают до метки 1М раствором соляной кислоты и перемешивают. Раствор готовят в день применения.

6.4.3. Приготовление растворов хрома.

6.4.3.1. Приготовление раствора А с концентрацией хрома 1000 мкг/см³.

В мерную колбу на 1000 см³ помещают 2,8290 г перекристаллизованного и высушенного при 130–150°С двуххромовокислого калия, растворяют его в бидистиллированной воде, доливают до метки той же водой и перемешивают. Срок хранения 1 год. Раствор должен быть прозрачным.

6.4.3.2. Приготовление раствора Б с концентрацией хрома 100 мкг/см³.

В мерную колбу на 500 см³ помещают 50 см³ раствора А, доливают до метки 1М раствором соляной кислоты и перемешивают. Срок хранения 6 месяцев.

6.4.3.3. Приготовление раствора В с концентрацией хрома 10 мкг/см³.

В мерную колбу на 100 см³ помещают 10 см³ раствора Б, доливают до метки 1М раствором соляной кислоты и перемешивают. Срок хранения 3 месяца.

6.4.3.4. Приготовление раствора Г с концентрацией хрома 1 мкг/см³.

В мерную колбу на 100 см³ помещают 10 см³ раствора В, доливают до метки 1М раствором соляной кислоты и перемешивают. Раствор готовят в день применения.

6.4.4. Приготовление растворов кадмия.

6.4.4.1. Приготовление раствора А с концентрацией кадмия 1000 мкг/см³.

Навеску 0,5000 г металлического кадмия растворяют при нагревании в 20 см³ HNO₃ (1:1), удаляют HNO₃ двукратной обработкой соляной кислотой (1:1) и упаривают раствор досуха. Остаток растворяют в 10 см³ HCl (1:1), переносят в мерную колбу объемом 500 см³ 1М раствором HCl, доливают до метки той же кислотой и перемешивают. Срок хранения 1 год.

6.4.4.2. Приготовление раствора Б с концентрацией кадмия 100 мкг/см³.

В мерную колбу на 500 см³ помещают 50 см³ раствора А, доливают до метки 1М раствором соляной кислоты и перемешивают. Срок хранения 6 месяцев.

6.4.4.3. Приготовление раствора В с концентрацией кадмия 10 мкг/см³.

В мерную колбу на 100 см³ помещают 10 см³ раствора Б, доливают до метки 1М раствором соляной кислоты и перемешивают. Срок хранения 3 месяца.

6.4.4.4. Приготовление раствора Г с концентрацией кадмия 1 мкг/см³.

В мерную колбу на 100 см³ помещают 10 см³ раствора В, доливают до метки 1М раствором соляной кислоты и перемешивают. Раствор готовят в день применения.

6.4.4.5. Приготовление раствора Д с концентрацией кадмия 0,1 мкг/см³.

В мерную колбу на 100 см³ помещают 10 см³ раствора Г, доливают до метки 1М раствором соляной кислоты и перемешивают. Раствор готовят в день применения.

6.5. Построение градуировочного графика.

В мерные колбы на 100 см³ помещают указанные в таблице 2 количества стандартных растворов элементов, доливают 0,5 М раствором соляной кислоты до метки и перемешивают. Растворы с концентрацией 1 мкг/см³ и ниже готовят в день применения, остальные растворы устойчивы в течение месяца. Растворы хранят в плотно закрытых полиэтиленовых или стеклянных сосудах.

Таблица 2.

Приготовление растворов для градуировочного графика

Номер раствора	Объем градуировочного раствора каждого элемента, взятого для разбавления, см ³	Концентрация каждого элемента, мкг/см ³
1	0,5 раствора Д	0,0005
2	1,0 раствора Д	0,0010
3	5,0 раствора Д	0,0050
4	10,0 раствора Д	0,010
5	5,0 раствора Г	0,050
6	10,0 раствора Г	0,10
7	20,0 раствора Г	0,20
8	5,0 раствора В	0,50
9	10,0 раствора В	1,0
10	20,0 раствора В	2,0
11	5,0 раствора Б	5,0

12	8,0 раствора Б	8,0
13	10,0 раствора Б	10,0
14	15,0 раствора Б	15,0
15	10,0 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 абсорбции.

6.6. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят одновременно с измерением анализируемых растворов. Средствами контроля являются растворы для градуировки (не менее трех растворов, отвечающих по концентрации 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 массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки (C_0). Значения Δ приведены в таблице 1.

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 ее нестабильности и повторяют контроль стабильности с использованием других растворов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

7. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

7.1. Разложение пробы

Образцы растений должны быть хорошо высушены на воздухе. Растирать пробы до порошкообразного состояния необязательно. Зерна пшеницы, ячменя и подобные можно анализировать в неизмельченном состоянии. Крупные зерна гороха, фасоли следует немного измельчить. Навеска образца составляет 1,0000-5,0000 г для пламенного атомно-абсорбционного определения и 0,5000-1,0000 г - для определения элементов в графитовой кювете.

Навеску 0,5000–5,0000 г, в зависимости от предполагаемого содержания элементов и выбранного способа атомизации, помещают в фарфоровый тигель, ставят в холодную муфельную печь, температура в которой постепенно повышается до 400 – 450°C. При 450°C пробы выдерживают в течение двух часов. На следующий день к

остатку (в холодный тигель) прибавляют 3-5 капель азотной кислоты и повторяют озоление. К полученному остатку приливают 10 см³ 1М раствора *HCl*, нагревают и переносят раствор в мерную колбу на 25 см³.

При высоком содержании кремния, например, в овсе, горохе, клевере, стерне, отрубях, к остатку после озоления приливают 5 см³ соляной кислоты, переносят в чашку из стеклоглерида и добавляют 5 см³ фтористоводородной кислоты. Смесь нагревают, выпаривают почти досуха, добавляют 2-3 см³ *HCl* и снова выпаривают почти досуха. К полученному остатку приливают 10 см³ 1М раствора *HCl*, нагревают и переносят раствор в мерную колбу на 25 см³.

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 измеряют с дейтериевым корректором фона.

Основные условия измерения абсорбции элементов представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

Основные условия атомно-абсорбционного измерения элементов

Элемент	Резонансная линия, нм	Ширина щели, мм	Пламя	Характеристическая концентрация, мкг/см ³	Верхний предел градуировочной зависимости, мкг/см ³
<i>Cd</i>	228,8	0,1 - 0,5	Воздух-пропан-бутан или воздух-ацетилен	0,050	5,00
<i>Ni</i>	232,0	< 0,2		0,50	10,00
<i>Cr</i>	359,3	0,1		0,20	10,00
<i>Zn</i>	213,8	0,1 - 0,5		0,050	5,00

Таблица 4

Условия атомно-абсорбционного измерения *Cd*, *Ni* и *Cr* с термической атомизацией*

Стадия	Кадмий**		Никель**		Хром**	
	<i>T</i> , °C	τ , с	<i>T</i> , °C	τ , с	<i>T</i> , °C	τ , с
Высушивание	105	30	105	30	105	30
Пиролиз	400	20	1000	20	1300	20
Атомизация	1200	5	2500	3	2500	3

Примечание: * Для каждого типа ААС оптимальные температурные и временные условия атомизации уточняются.

** При загрязнении графитовой кюветы ее обжигают в течение 5-8 секунд при температуре 2700°C

При измерении в пламени пользуются методом градуировочного графика. 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.

При измерении по методу добавок берут три одинаковые аликвотные части анализируемого раствора. К одной из них добавляют градуировочный раствор с концентрацией определяемого элемента, близкой к предполагаемой концентрации в анализируемом растворе, ко второй - градуировочный раствор с концентрацией определяемого элемента в два раза превышающей предполагаемую концентрацию. Объем третьей аликвотной части уравнивают с объемом двух первых, добавляя 1М раствор соляной кислоты. Все растворы последовательно фотометрируют.

При измерении с термическим атомизатором пользуются только методом добавок.

Применяется два способа проведения анализа методом добавок.

Введение добавок непосредственно в печь. При этом вводимые объемы анализируемого раствора сравнения элементов должны быть равны. Растворы вводят в печь одновременно перед стадией сушки.

Второй способ предусматривает приготовление растворов с добавками перед введением их в печь. Берут три одинаковые аликвотные части анализируемого раствора. К одной из них добавляют градуировочный раствор с массовой концентрацией элементов, близкой к предполагаемой концентрации в анализируемом растворе, к другой – раствор с массовой концентрацией элемента в два раза превышающей предполагаемую концентрацию в анализируемом растворе. Объем третьей аликвотной части уравнивают с объемом двух первых раствором 1М соляной кислоты. Все растворы фотометрируют.

При работе с электротермическим атомизатором растворы в графитовую кювету вводятся с помощью микропипетки на $0,05 \text{ см}^3$ или автоматически.

При измерении адсорбции кадмия в печь перед стадией сушки одновременно с анализируемым раствором вводят $0,05 \text{ см}^3$ раствора сульфата аммония. Аналогично измеряют градуировочные растворы.

8. ОБРАБОТКА И ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

8.1. Метод градуировочного графика.

Массовую концентрацию определяемого элемента в растворе определяют по градуировочному графику, который строят, откладывая по оси абсцисс концентрацию элемента в растворе для градуировки ($\text{мкг}/\text{см}^3$), по оси ординат – соответствующую величину атомной абсорбции.

Массовую долю элемента в пробе (C , $\text{мг}/\text{кг}$) рассчитывают по формуле:

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

- где C_1 - массовая концентрация элемента в растворе, найденная по градуировочному графику за вычетом результата контрольного опыта, $\text{мкг}/\text{см}^3$;
 V - объем раствора, см^3 .
 H - навеска пробы, г.

8.2. Метод добавок.

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 концентрации 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.

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 в пробе (мг/кг),

Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой доли определяемого элемента в пробе (C) при $P = 0,95$.

Значения Δ приведены в таблице 1. 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 5. Выбор значения D проводят по значению:

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

Таблица 5

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

Элемент	Диапазон измерений элементов, мг/кг	Значения нормативов контроля (для двух измерений, $m=2$), мг/кг	
		Внутрилабораторной прецизионности, D	Повторяемости, d
Кадмий	0,1 – 4,9	0,70 С	0,35
Никель	0,5 – 9,9	0,70 С	0,35
Хром	0,2 – 9,9	0,70 С	0,35
	10,0 – 19,9	0,65 С	0,33
	20,0 – 49,9	0,49 С	0,24
Цинк	20,0 – 49,9	0,68 С	0,34
	50,0 – 99,9	0,63 С	0,32
	100,0 – 199,9	0,58 С	0,29
	200,0 – 499,9	0,49 С	0,25

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 5, 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 1.

11. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

Для обеспечения точности необходимо строго соблюдать пропись инструкции, требования к качеству химической посуды, чистоте реактивов.

По ходу анализа одновременно с партией проб выполняют «контрольный» опыт, результаты которого вычитают из результатов анализа. Атомную абсорбцию измеряют с дейтериевым корректором фона.

Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ41-08-212-04 [3].

Правильность результатов контролируют в соответствии с ОСТ 41-08-265-02 [8].

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 ГОСТ12.1.019.

12.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ12.0.004.

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. Должны выполняться правила обращения с газами, находящимися в баллонах под давлением.

12.11. 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. Арнаутов Н.В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Новосибирск, 1990 г.
7. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., Наука, 1964 г.
8. 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 № 342

об аттестации методики количественного химического анализа № 342-ХС

Методика количественного химического анализа: Определение кадмия, никеля, хрома, цинка в растениях пламенным атомно-абсорбционным методом и с электротермической атомизацией

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
Кадмий	0,1 – 4,9	0,59 С
Никель	0,5 – 9,9	0,59 С
Хром	0,2 – 9,9	0,59 С
	10,0 – 19,9	0,55 С
	20,0 – 49,9	0,41 С
Цинк	20,0 – 49,9	0,57 С
	50,0 – 99,9	0,53 С
	100,0 – 199,9	0,49 С
	200,0 – 499,9	0,41 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 $n=2$) мг/кг	
		внутрилабораторного контроля, $P=0,90$	внешнего контроля, $P=0,95$
Кадмий	0,1 – 4,9	0,70 С	0,83 С
Никель	0,5 – 9,9	0,70 С	0,83 С
Хром	0,2 – 9,9	0,70 С	0,83 С
	10,0 – 19,9	0,65 С	0,77 С
	20,0 – 49,9	0,49 С	0,58 С
Цинк	20,0 – 49,9	0,68 С	0,80 С
	50,0 – 99,9	0,63 С	0,75 С
	100,0 – 199,9	0,58 С	0,69 С
	200,0 – 499,9	0,49 С	0,58 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 ($P=0,95$)
Кадмий	0,1 – 4,9	0,50 С	0,59 С
Никель	0,5 – 9,9	0,50 С	0,59 С
Хром	0,2 – 9,9	0,50 С	0,59 С
	10,0 – 19,9	0,43 С	0,55 С
	20,0 – 49,9	0,33 С	0,41 С
Цинк	20,0 – 49,9	0,48 С	0,57 С
	50,0 – 99,9	0,45 С	0,53 С
	100,0 – 199,9	0,41 С	0,49 С
	200,0 – 499,9	0,35 С	0,41 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.

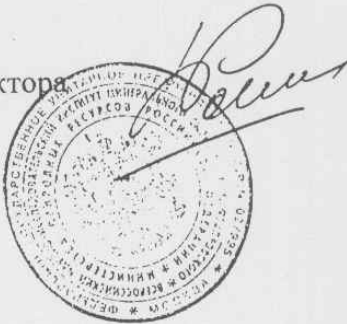
Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04. Контроль стабильности и правильности результатов анализа выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04 (раздел 7), ОСТ 41-08-265-04.

Дата выдачи свидетельства: «27» октября 2005 г.

Срок действия до: «27» октября 2010 г.

УТВЕРЖДЕНО

Заместитель Генерального директора
ФГУП ВИМС



Рогожин А.А.