

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»



Научный совет по
аналитическим методам

Спектральные методы
Методика № 450 - С

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ БЕРИЛЛИЯ,
ТАЛЛИЯ, СВИНЦА, ВИСМУТА, КАДМИЯ, МЕДИ,
МАРГАНЦА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, ХРОМА АТОМНО-
АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ ПРОБЫ В
ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Отраслевая методика III категории точности

Заказ №30 Тираж 15
РИС ВИМС

Москва, 2008

ФГУП «УРАНГЕО»



ИЮН 2008

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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



Научный совет по
аналитическим методам

Спектральные методы
Методика № 450 - С

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ БЕРИЛЛИЯ, ТАЛЛИЯ, СВИНЦА,
ВИСМУТА, КАДМИЯ, МЕДИ, МАРГАНЦА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ,
ХРОМА АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ ПРОБЫ В ПРИРОДНЫХ
ОБЪЕКТАХ

(редакция 2006 г.)

Москва, 2006

№ 450-С ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ БЕРИЛЛИЯ, ТАЛЛИЯ, СВИНЦА, ВИСМУТА, КАДМИЯ, МЕДИ, МАРГАНЦА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, ХРОМА АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ ПРОБЫ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

РАЗРАБОТАНА: ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского»

ИСПОЛНИТЕЛИ Воронкова М.А., Горлевская Н.Г., Воскресенская В.С.

РАССМОТРЕНА И РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ: Научным советом по аналитическим методам (НСАМ) при ФГУП «ВИМС» (протокол № 75 от 27.10.1995 г.)

ДОПОЛНЕНА И АКТУАЛИЗИРОВАНА: ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского», 2006 г. (протокол № 92 от 13.04.2006 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 МИКРОКОЛИЧЕСТВ БЕРИЛЛИЯ, ТАЛЛИЯ, СВИНЦА, ВИСМУТА, КАДМИЯ, МЕДИ, МАРГАНЦА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, ХРОМА АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ ПРОБЫ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для определения бериллия, таллия, свинца, висмута, кадмия, меди, марганца, кобальта, никеля, хрома в горных породах, почвах, донных осадках, биологических объектах растительного и животного происхождения, а также в природных водах с общей минерализацией до 10 г/дм³.

Диапазон содержаний определяемых элементов приведен в таблице 1.

Таблица 1.

Определяемые элементы и интервалы содержаний

№ п/п	Элемент	Диапазон определяемых содержаний	
		твердые объекты, %	дождевые объекты, мг/дм ³
1	Бериллий	0,00001 – 0,01	0,0002 – 0,2
2	Таллий	0,0001 – 0,01	0,0001 – 0,1
3	Свинец	0,00002 – 0,2	0,002 – 0,1
4	Висмут	0,00002 – 0,2	0,002 – 0,1
5	Кадмий	0,00001 – 0,01	0,0001 – 0,1
6	Медь	0,00002 – 0,02	0,0005 – 0,2
7	Марганец	0,00005 – 0,02	0,0005 – 0,2
8	Кобальт	0,00005 – 0,02	0,0005 – 0,2
9	Никель	0,00005 – 0,02	0,0005 – 0,2
10	Хром	0,00005 – 0,02	0,0005 – 0,2

1. СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

Методика основана на измерении величины атомного поглощения резонансного излучения атомами бериллия, таллия, свинца, висмута, кадмия, меди, марганца, кобальта, никеля, хрома, образующимися при атомизации пробы в графитовой печи после предварительной химической подготовки анализируемого образца [3, 7].

Способ подготовки пробы к анализу определяется составом и спецификой анализируемого материала.

Для разложения природных материалов применяют два способа: в открытых и закрытых системах.

Разложение в открытых системах. Предусматривает сухое озоление образца в муфельной печи с последующей обработкой зольного остатка смесью кислот ($HF + HNO_3$).

Разложение в закрытых системах (парофазное) проводится в автоклавах [6, 7, 8, 10, 11]. Для этого навеска анализируемого образца помещается в специальный тefлоновый вкладыш (рис.1) и подвергается окислительной обработке смесью концентрированных кислот (HCl, HNO_3, HF) в герметично замкнутом объеме.

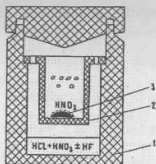


Рис.1 Двухкамерный автоклав.
1 – реакционная камера с крышкой;
2 – емкость-вкладыш из тefлона с пробой.
3 – анализируемая проба

Состав и концентрация растворяющих агентов, их соотношения с пробой и объем реакционной емкости автоклава, а также температурные режимы и время температурной экспозиции подбираются в сочетании, обеспечивающем полноту разложения и минерализации пробы.

Во время разложения концентрации окислителей (активный хлор, хлористый нитрозил) и растворяющих агентов поддерживаются на уровне, необходимом для количественного взаимодействия компонентов реакции при заданных давлениях и температурах [7].

Для анализа горных пород, почв и других объектов с силикатной матрицей применяется разложение смесью $HNO_3 + HF + HCl$ (2:1:1). При этом происходит минерализация органической составляющей, отделение кремния за счет отгонки SiF_4 с последующей конденсацией и получение аналитического концентрата (во вкладыше) отдельно от продуктов конденсации. При $220 - 230^\circ C$ трудновскрываемые кремнийорганические соединения минерализуются до SiF_4, CO_2 и H_2O .

Для анализа растительных и животных материалов, а также других объектов, содержащих большое количество органического вещества и незначительное количество кремниескислоты, применяется разложение

смесью $HNO_3 + HCl$ (2:1). В этом случае в автоклаве при повышении температуры в зоне реакции начинается постепенное разрыхление пробы, увеличение поверхности взаимодействия и окисление органической матрицы до промежуточных смолообразных продуктов, а затем до CO_2 и H_2O . Данный способ разложения обеспечивает полную минерализацию труднорастворимых смолообразных веществ и количественный перевод определяемых элементов в раствор.

Природная вода является сложной системой, независимо от того, поверхностная она или подземная. При анализе воды влияние матрицы на определяемые элементы наблюдается при минерализации выше $0,5 \text{ г/дм}^3$.

Матричный состав анализируемых твердых и водных образцов может оказывать в большей или меньшей степени влияние на аналитический сигнал определяемого элемента. Последнее проявляется чаще всего в подавлении процесса атомизации. Величина матричного эффекта определяется совокупностью присутствующих в образце макро- и микрокомпонентов.

Азотная кислота в широком диапазоне концентраций (0,05 – 10 %) не влияет на абсорбцию определяемых элементов.

Соляная кислота в разной степени оказывает влияние на атомное поглощение определяемых элементов. Так, при определении свинца и висмута из солянокислых растворов значительно выше уровень неселективных помех, наблюдаются большие матричные влияния и большая погрешность измерения.

Наибольшее влияние соляная кислота оказывает на абсорбцию таллия (рис. 2). В присутствии HCl , а также $NaCl, KCl, MgCl_2$ и $HClO_4$ аналитический сигнал резко снижается, что обусловлено образованием летучих хлоридов таллия в процессе атомизации.

Учитывая влияние Cl^- иона, все анализируемые и стандартные растворы готовят с использованием азотной кислоты таким образом, чтобы конечный раствор имел 5-ти % концентрацию по объему. В случае наличия в анализируемом растворе Cl^- иона в трубку на стадии сушки вводят (NH_4) ЭДТА в качестве модификатора матрицы [20, 22, 23, 31].

Влияние матричной основы устраняется сочетанием следующих операций:

- режимом парофазного разложения в автоклавах;
- соответствующим разбавлением анализируемого раствора;
- подбором оптимальных температурно-временных программ и техники дозирования раствора;
- введением добавок, модифицирующих матрицу;
- измерением величины атомного поглощения методом стандартных добавок.

Для учета неселективного поглощения применяется дейтериевый корректор фона, в качестве инертного газа используется аргон. Методика может быть использована для любой модели двухлучевого атомно-абсорбционного спектрофотометра с корректором фона и графитовой печью после уточнения основных аналитических параметров процесса пиролиза и атомизации.

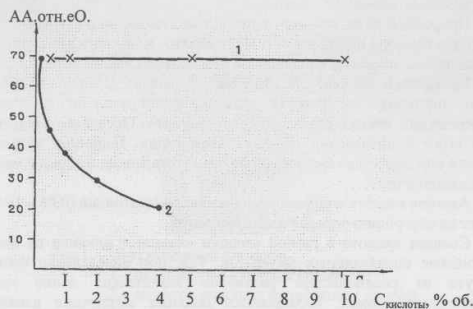


Рис. 2. Зависимость абсорбции таллия от концентрации кислот.

- 1 - HNO_3 ;
 2 - $HCl + 2\% HNO_3$;
 $V = 20 \text{ мкл}$; $T_{\text{пир}} = 60^\circ C$; $T_{\text{атом}} = 2400^\circ C$

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 таблицах 2 (для твердых объектов) и 3 (для водных объектов).

Указанные в таблице погрешности соответствуют требованиям к точности, принятым в МПР России [ОСТ 41-08-212-04].

Таблица 2
 Диапазон измерений, значения характеристики погрешности измерений при доверительной вероятности $P=0,95$ (для твердых объектов)

Диапазон измерений массовой доли элементов, %	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), Δ , массовая доля, %				
	Be	Bi	Cd	Co	Mn
0,000010 – 0,00049	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C
0,00050 – 0,00099	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C
0,0010 – 0,0019	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C
0,0020 – 0,0049	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C
0,0050 – 0,0099	0,59 C	0,53 C	0,49 C	0,59 C	0,55 C
0,010 – 0,019	0,53 C	0,41 C	–	0,39 C	0,47 C
0,020 – 0,049	0,39 C	0,31 C	–	–	–
0,050 – 0,099	–	0,24 C	–	–	–
0,10 – 0,19	–	0,20 C	–	–	–

Продолжение таблицы 2

Диапазон измерений массовой доли элементов, %	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), Δ , массовая доля, %				
	Cu	Ni	Pb	Tl	Cr
0,000010 – 0,00049	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C
0,00050 – 0,00099	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,49 C	0,59 C
0,0010 – 0,0019	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,41 C	0,55 C
0,0020 – 0,0049	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,35 C	0,41 C
0,0050 – 0,0099	0,59 C	0,49 C	0,59 C	0,31 C	0,35 C
0,010 – 0,019	0,59 C	0,45 C	0,49 C	–	0,27 C
0,020 – 0,049	–	–	0,41 C	–	–
0,050 – 0,099	–	–	0,33 C	–	–
0,10 – 0,19	–	–	0,27 C	–	–

Таблица 3
 Диапазон измерений, значения характеристики погрешности измерений при доверительной вероятности $P=0,95$ (для водных объектов)

Диапазон измерений массовой доли элементов, мг/дм ³	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), Δ , мг/дм ³				
	Be	Bi	Cd	Co	Mn
0,00010 – 0,00049	0,39 С	–	0,59 С	–	–
0,00050 – 0,00099	0,39 С	–	0,59 С	0,59 С	0,59 С
0,0010 – 0,0049	0,39 С	–	0,29 С	0,59 С	0,59 С
0,0050 – 0,0099	0,39 С	0,59 С	0,29 С	0,59 С	0,59 С
0,010 – 0,049	0,39 С	0,59 С	0,20 С	0,59 С	0,59 С
0,050 – 0,099	0,39 С	0,29 С	0,20 С	0,29 С	0,59 С
0,10 – 0,19	0,39 С	0,20 С	–	0,29 С	0,29 С

Продолжение таблицы 3

Диапазон измерений массовой доли элементов, мг/дм ³	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), Δ , мг/дм ³				
	Cu	Ni	Pb	Tl	Cr
0,00010 – 0,00049	–	–	–	0,59 С	–
0,00050 – 0,00099	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,59 С
0,0010 – 0,0049	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,59 С
0,0050 – 0,0099	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,29 С	0,59 С
0,010 – 0,049	0,59 С	0,59 С	0,29 С	0,29 С	0,59 С
0,050 – 0,099	0,59 С	0,29 С	0,20 С	0,20 С	0,59 С
0,10 – 0,19	0,29 С	0,29 С	0,20 С	–	0,29 С

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений.

- Атомно-абсорбционный спектрофотометр двухлучевой с коррекцией фона (модели фирмы Перкин-Элмер, модели фирмы Карл-Цейс Йена и др. с аналогичными параметрами).
- Графитовый трубчатый реактор типа HGA-500, EA-3 и др.
- Лампы спектральные типа ЕДЛ или с полым катодом типа ЛСЦ или ЛТ, излучающие спектр определяемых элементов.
- Весы аналитические типа ВЛР-20, 2 кл. точности, ГОСТ 24104; весы аналитические типа AD-2 (фирмы Перкин-Элмер) и др.

8

- Микропипетки на 20 и 50 мкл³.
 - Колбы мерные 1-100 (500, 1000) – 2, ГОСТ 1770.
 - Пипетки 2-2-10 (25, 50), ГОСТ 20292.
 - Цилиндры мерные 1-10 (25, 100), ГОСТ 1770.
 - Цилиндры мерные 2-10 (25), ГОСТ 1770.
- 3.2. Вспомогательное оборудование, посуда.
- Аналитические модули автоклавной пробоподготовки МКП-04 и МКП-05.
 - Шкаф сушильный с терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до 250°С.
 - Муфельная печь типа СНОЛ или аналогичная, с температурой нагрева не ниже 500°С, ТУ 16-531-641.
 - Аргон газообразный, ГОСТ 10157, в баллоне, снабженном редуктором.
 - Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева, ГОСТ 14919.
 - Водяная баня, ТУ 64-1-2850, ТУ 10-23-103 или аналогичная.
 - Стаканы В-1-50 (100, 250), ТХС, ГОСТ 25336.
 - Тигли стеклоглеродные марки СВ-2000.

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

3.3. Стандартные образцы состава.

- Стандартные образцы состава (ГСО) или аттестованные смеси (АС) с аттестованным содержанием определяемых элементов в диапазоне, указанном в таблице 1, и установленной погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики. ГСО и АС должны быть близкими по составу и содержанию элементов к анализируемым пробам.

Государственные стандартные образцы состава водных растворов элементов по ГОСТ 8.315. Вместо ГСО состава водных растворов индивидуальных элементов допускается использовать многокомпонентные ГСО состава водных растворов элементов. При отсутствии в государственном реестре утвержденных типов стандартных образцов необходимых ГСО, допускается использовать аттестованные смеси элементов.

3.4. Реактивы и материалы.

- Азотная кислота, осч, ГОСТ 4461.
- Соляная кислота, осч, ГОСТ 14261.

9

- Фтористоводородная кислота, осч, 27-5 40% -ный раствор, хч, ГОСТ 10484.

- Водорода пероксид, ГОСТ 10929
- Бериллий металлический (99,9 %).
- Висмут металлический (99,9 %), ГОСТ 10928.
- Калий двухромовоокислый, хч, ГОСТ 4220.
- Кадмий металлический (99,9 %), ГОСТ 22860.
- Кобальт металлический (99,9 %), ГОСТ 123.
- Марганец металлический (99,9 %), ГОСТ 6008.
- Медь металлическая (99,9 %), ГОСТ 859.
- Никель металлический (99,9 %), ГОСТ 849.
- Свинец металлический (99,9 %), ГОСТ 3778.
- Таллий однохлористый, ч, ТУ 6-09-01-476.
- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

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±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, почв и донных отложений осуществляют по действующим у заказчика нормативным документам.

Отбор проб почв производят в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01, 17.4.4.02 и 18168, донных отложений – по ГОСТ 17.1.5.01.

Отбор проб воды проводят по ГОСТ 4979 или ГОСТ 24481 в посуду объемом 0,2 – 0,5 дм³, изготовленную из полимерных материалов. Если измерение проводят более, чем через 5 часов после отбора, пробы консервируют, добавляя на 0,2 дм³ воды 3 см³ азотной кислоты. Срок хранения законсервированных проб при определении висмута и кадмия – 5 суток, остальных проб – 14 суток. Проба не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света.

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

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

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 дистиллированной воды приливают равный объем азотной кислоты, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.2. Азотная кислота, разбавленная 1:20. К 20 объемам дистиллированной воды прибавляют один объем азотной кислоты, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

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

6.2.4. Соляная кислота, разбавленная 1:20. К 20 объемам дистиллированной воды приливают один объем соляной кислоты, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.5. Свежеприготовленная смесь азотной и соляной кислот (2:1). К двум объемам азотной кислоты прибавляют один объем соляной кислоты, перемешивают.

6.2.6. Свежеприготовленная смесь соляной и азотной кислот (3:1). К трем объемам соляной кислоты прибавляют один объем азотной кислоты, перемешивают.

6.2.7. Свежеприготовленная смесь азотной, фтористоводородной и соляной кислот (2:1:1). К двум объемам азотной кислоты прибавляют по одному объему фтористоводородной и соляной кислот, перемешивают.

6.2.8. Перекристаллизованный калия бихромат. 100 г бихромата калия растворяют в 150 см³ дистиллированной воды при нагревании до кипения. Энергично размешивая, раствор выливают тонкой струей в фарфоровую чашку для получения мелких кристаллов. Охлаждают раствор ледяной водой и выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием на воронке с пористой стеклянной пластинкой, сушат 2-3

часа при $t=100-105^{\circ}\text{C}$, растирают в порошок и окончательно высушивают при $t=200^{\circ}\text{C}$ в течение 10-12 часов. Чистота 99,97-100,00 % $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

6.3. Приготовление градуировочных растворов определяемых элементов.

6.3.1. Градуировочный раствор бериллия (раствор А).

Навеска массой 1,0000 г металлического бериллия помещают в стакан на 250 см^3 , заливают $100\text{ см}^3\text{ HCl}$ (1:1) и оставляют до полного растворения бериллия. Раствор переносят в мерную колбу на 1 дм^3 , доводят до метки соляной кислотой 1:20 и перемешивают. 1 см^3 полученного раствора содержит 1 мг *Be*. Срок хранения 6 месяцев.

Рабочие градуировочные растворы бериллия. Последовательным разбавлением исходного раствора А азотной кислотой 1:20 готовят градуировочные растворы, содержащие 100; 10; 1,0; 0,1; 0,01; 0,005; 0,0025 и 0,00025 мкг бериллия в 1 см^3 . Срок хранения растворов с концентрацией 100 мкг/ см^3 – три месяца, с концентрацией 10 мкг/ см^3 – один месяц. Последние 6 растворов готовят в день применения.

6.3.2. Градуировочный раствор таллия (раствор А).

Навеску 0,1173 г *TlCl* помещают в стакан на 100 см^3 , приливают 10 см^3 азотной кислоты (1:1), покрывают стеклом и разлагают при слабом нагревании на плитке. После растворения навески и охлаждения раствор переносят в мерную колбу на 100 см^3 , доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. 1 см^3 полученного раствора содержит 1 мг таллия. Срок хранения 6 месяцев.

Рабочие градуировочные растворы таллия. Последовательным разбавлением исходного раствора А азотной кислотой 1:20 готовят градуировочные растворы, содержащие 100; 10; 1,0; 0,1; 0,025 и 0,01 мкг таллия в 1 см^3 . Срок хранения раствора с концентрацией 100 мкг/ см^3 – три месяца, с концентрацией 10 мкг/ см^3 – один месяц. Последние 4 раствора готовят в день применения.

6.3.3. Градуировочный раствор свинца (раствор А).

Навеску массой 0,5000 г металлического свинца растворяют в 20 см^3 азотной кислоты (1:1) при нагревании. По охлаждении раствор разбавляют азотной кислотой 1:20, переносят в мерную колбу на 500 см^3 , доводят до метки кислотой той же концентрации и перемешивают. 1 см^3 полученного раствора содержит 1 мг свинца. Срок хранения 6 месяцев.

Рабочие градуировочные растворы свинца. Последовательным разбавлением исходного раствора А азотной кислотой 1:20 готовят градуировочные растворы, содержащие 100; 10; 1,0; 0,1; 0,025 и 0,01 мкг свинца в 1 см^3 . Срок хранения раствора с концентрацией 100 мкг/ см^3 – три месяца, с концентрацией 10 мкг/ см^3 – один месяц. Последние 4 раствора готовят в день применения.

6.3.4. Градуировочный раствор висмута (раствор А).

Навеску массой 0,5000 г металлического висмута растворяют в 10 см^3 азотной кислоты (1:1) при нагревании. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 500 см^3 , доводят до метки азотной кислотой 1:20 и перемешивают. 1 см^3 полученного раствора содержит 1 мг висмута. Срок хранения 6 месяцев.

Рабочие градуировочные растворы висмута. Последовательным разбавлением исходного раствора А азотной кислотой 1:20 готовят градуировочные растворы, содержащие 100; 10; 1,0; 0,1; 0,025 и 0,01 мкг висмута в 1 см^3 . Срок хранения раствора с концентрацией 100 мкг/ см^3 – три месяца, с концентрацией 10 мкг/ см^3 – один месяц. Последние 4 раствора готовят в день применения.

6.3.5. Градуировочный раствор марганца (раствор А).

Навеску массой 0,5000 г металлического марганца помещают в стакан на 100 см^3 , заливают $50\text{ см}^3\text{ HNO}_3$ (1:1) и нагревают до полного растворения марганца. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 500 см^3 , доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. 1 см^3 полученного раствора содержит 1 мг марганца. Срок хранения 6 месяцев.

Рабочие градуировочные растворы марганца. Последовательным разбавлением исходного раствора А азотной кислотой 1:20 готовят градуировочные растворы, содержащие 100; 10; 1,0; 0,1; 0,01 и 0,005 мкг марганца в 1 см^3 . Срок хранения раствора с концентрацией 100 мкг/ см^3 – три месяца, с концентрацией 10 мкг/ см^3 – один месяц. Последние 3 раствора готовят в день применения.

6.3.6. Градуировочный раствор никеля (раствор А).

Навеску массой 1,0000 г металлического никеля помещают в стакан на 250 см^3 , добавляют 100 см^3 соляной кислоты (1:1) и несколько капель пероксида водорода. Если никель не растворился, то обработку пероксидом водорода повторяют. Раствор переносят в мерную колбу на 1 дм^3 , доводят до метки соляной кислотой 1:20 и перемешивают. 1 см^3 полученного раствора содержит 1 мг никеля. Срок хранения 6 месяцев.

Рабочие градуировочные растворы никеля. Последовательным разбавлением исходного раствора А азотной кислотой 1:20 готовят градуировочные растворы, содержащие 100; 10; 1,0; 0,1 и 0,01 мкг никеля в 1 см^3 . Срок хранения раствора с концентрацией 100 мкг/ см^3 – три месяца, с концентрацией 10 мкг/ см^3 – один месяц. Последние 3 раствора готовят в день применения.

6.3.7. Градуировочный раствор хрома (раствор А).

Навеску массой 0,2829 г перекристаллизованного и высушенного бихромата калия растворяют в дистиллированной воде, переносят в

мерную колбу на 1 дм³, доводят до метки водой и перемешивают. 1 см³ полученного раствора содержит 0,1 мг хрома. Срок хранения 6 месяцев.

Рабочие градуировочные растворы хрома. Последовательным разбавлением исходного раствора А азотной кислотой 1:20 готовят градуировочные растворы, содержащие 10; 1,0; 0,1 и 0,01 мкг хрома в 1 см³. Срок хранения раствора с концентрацией 100 мкг/см³ – три месяца, с концентрацией 10 мкг/см³ – один месяц. Последние 3 раствора готовят в день применения.

6.3.8. Градуировочный раствор кадмия (раствор А).

Навеску массой 1,0000 г металлического кадмия растворяют в смеси HCl и HNO₃ (3:1) при нагревании. Раствор упаривают до влажных солей. Растворяют при нагревании в 20 см³ HNO₃ (1:1), переводят в мерную колбу на 1 дм³, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают. 1 см³ полученного раствора содержит 1 мг кадмия. Срок хранения 6 месяцев.

Рабочие градуировочные растворы кадмия. Последовательным разбавлением исходного раствора А азотной кислотой 1:20 готовят градуировочные растворы, содержащие 100; 10; 1,0; 0,1; 0,01; 0,0025 и 0,00025 мкг кадмия в 1 см³. Срок хранения раствора с концентрацией 100 мкг/см³ – три месяца, с концентрацией 10 мкг/см³ – один месяц. Последние 5 растворов готовят в день применения.

6.3.9. Градуировочный раствор меди (раствор А).

Навеску массой 0,5000 г металлической меди помещают в стакан на 100 см³, заливают 50 см³ HNO₃ (1:1) и оставляют до полного растворения металла. Раствор переносят в мерную колбу на 500 см³, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают. 1 см³ полученного раствора содержит 1 мг меди. Срок хранения 6 месяцев.

Рабочие градуировочные растворы меди. Последовательным разбавлением исходного раствора А азотной кислотой 1:20 готовят градуировочные растворы, содержащие 100; 10; 1,0; 0,1; 0,01; 0,005 мкг меди в 1 см³. Срок хранения раствора с концентрацией 100 мкг/см³ – три месяца, с концентрацией 10 мкг/см³ – один месяц. Последние 4 раствора готовят в день применения.

6.3.10. Градуировочный раствор кобальта (раствор А).

Навеску массой 0,5000 г металлического кобальта помещают в стакан на 100 см³ и заливают 20 см³ смеси соляной и азотной кислот. После полного растворения содержимое упаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток растворяют в 50 см³ HNO₃ (1:1), переносят в мерную колбу на 500 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают. 1 см³ полученного раствора содержит 1 мг кобальта. Срок хранения 6 месяцев.

Рабочие градуировочные растворы кобальта. Последовательным разбавлением исходного раствора А азотной кислотой 1:20 готовят градуировочные растворы, содержащие 100; 10; 1,0; 0,1; 0,01; 0,005 мкг кобальта в 1 см³. Срок хранения раствора с концентрацией 100 мкг/см³ – три месяца, с концентрацией 10 мкг/см³ – один месяц. Последние 4 раствора готовят в день применения.

6.4. Построение градуировочного графика.

6.4.1. Приготовление шкалы градуировочных растворов на бериллий и кадмий

В мерные колбы на 25 см³ помещают градуировочные растворы бериллия и кадмия (таблица 4) и доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:20.

Таблица 4

Приготовление растворов на Be и Cd

№№ р-ра	Количество стандартного раствора, см ³			Содержание, мкг	
	0,00025 мкг/см ³	0,0025 мкг/см ³	0,01 мкг/см ³	в 25 см ³	в 1 см ³
1	2	—	—	0,0005	0,00002
2	5	—	—	0,00125	0,00005
3	10	—	—	0,0025	0,0001
4	—	5	—	0,0125	0,0005
5	—	—	—	0,025	0,001
6	—	5	5	0,05	0,002

6.4.2. Приготовление шкалы градуировочных растворов на висмут, свинец, таллий, медь, кобальт, марганец, никель, хром.

В мерные колбы на 25 см³ помещают градуировочные растворы определяемых элементов (таблица 5) и доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:20.

Таблица 5

Приготовление растворов на Bi, Pb, Tl, Cu, Co, Mn, Ni, Cr

№№ р-ра	Количество стандартного раствора, см ³			Содержание, мкг	
	0,01 мкг/см ³	0,025 мкг/см ³	0,1 мкг/см ³	в 25 см ³	в 1 см ³
1	—	0,5	—	0,0125	0,0005
2	2,5	—	—	0,025	0,001
3	5,0	—	—	0,05	0,002
4	—	5,0	—	0,125	0,005
5	—	—	2,5	0,250	0,010
6	—	—	5,0	0,500	0,020

Растворы шкалы используют в качестве стандартных добавок непосредственно в графитовую печь при измерении абсорбции. Готовят их в день применения.

6.4.3. Построение градуировочного графика.

Измерение абсорбции образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика абсорбцию каждого раствора измеряют по три раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. График строят, откладывая по оси абсцисс концентрацию элементов, по оси ординат – величину атомной абсорбции. Все измерения проводят при включенном дейтериевом корректоре фона. По ходу анализа ведут «контрольный опыт».

6.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят одновременно с измерением анализируемых растворов. Средствами контроля являются приготовленные градуировочные растворы (не менее трех растворов, отвечающих по концентрации определяемого элемента 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 градуировочном растворе;

C_0 - значение массовой концентрации определяемого элемента в градуировочном растворе;

Δ - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации определяемого элемента в градуировочном растворе (C_0). Значения Δ приведены в таблицах 2 и 3.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного градуировочного раствора, 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 градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новую шкалу стандартных серий.

7. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

7.1. Разложение пробы в открытых системах.

7.1.1. Разложение горных пород.

Навеску пробы массой 0,1000 – 1,0000 г помещают в чашку из стеклоуглерода, прибавляют 10-15 см³ смеси кислот $HNO_3 + HF + HCl$ (2:1:1) и нагревают на плитке до выделения паров азотной кислоты. Если проба разложилась не полностью, то обработку кислотами повторяют еще раз.

Содержимое упаривают досуха, остаток обрабатывают азотной кислотой и вновь упаривают досуха. К остатку приливают 5(10) см³ азотной кислоты (1:1), раствор нагревают на плитке до кипения, охлаждают и переносят в мерную колбу на 50(100) см³, доводят до метки и перемешивают.

7.1.2. Разложение почв и донных отложений.

Навеску пробы массой 0,1000 – 1,0000 г помещают в фарфоровый тигель, ставят в холодную муфельную печь, температуру в которой постепенно повышают до $t=400-450^\circ C$. При этой температуре пробу выдерживают в течение 2 часов. На следующий день к остатку прибавляют 3-5 капель азотной кислоты и озоление повторяют. К зольному остатку приливают 5 см³ азотной кислоты, переносят содержимое в чашку из стеклоуглерода и добавляют 5 см³ фтористоводородной кислоты. Раствор упаривают досуха. Остаток дважды обрабатывают дистиллированной водой. К сухому остатку приливают 5 см³ азотной кислоты (1:1), нагревают до полного растворения солей, переносят в мерную колбу на 50 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

7.1.3. Разложение природных объектов растительного и животного происхождения.

Навеску пробы массой 0,1000 – 1,0000 г природного материала помещают в фарфоровый тигель, ставят в холодную муфельную печь, температуру в которой постепенно повышают до $t=400-450^\circ C$. Далее точно по п. 7.1.2.

7.1.4. Пробоподготовка природной воды.

В стакан на 250 см³ помещают 50-100 см³ природной воды, упаривают на плитке до влажных солей, прибавляют 5 см³ азотной кислоты и 0,5 см³ пероксида водорода и упаривают досуха. Окислительную обработку, в случае необходимости, повторяют 2-3 раза. Остаток обрабатывают азотной кислотой и снова упаривают досуха. К остатку приливают 5(10) см³ азотной кислоты (1:1) и раствор нагревают под стеклом на плитке до кипения. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 50(100) см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

7.2. Разложение пробы в аналитических автоклавах (парофазное вскрытие).

7.2.1. Пробоподготовка биологических объектов растительного и животного происхождения.

Навеску пробы 0,5000-2,000 г помещают во фторопластовый вкладыш и смачивают HNO_3 и H_2O_2 . Вкладыш помещают внутри фторопластовой реакционной емкости, содержащей смесь HNO_3 и HCl . Реакционную емкость закрывают. Автоклав помещают в сушильный шкаф, нагретый до $205 \pm 5^\circ C$ и выдерживают при этой температуре в течение 4,5-5-ти часов. Автоклав вынимают из сушильного шкафа, охлаждают и разгерметизируют. Вкладыш вынимают и аналитический концентрат переносят в мерный цилиндр на $10(25) \text{ см}^3$. Раствор доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

7.2.2. Пробоподготовка горных пород и почв.

Навеску пробы 0,1000-0,5000 г помещают во фторопластовый вкладыш и смачивают HF . Вкладыш помещают внутри фторопластовой реакционной емкости, содержащей смесь HF , HNO_3 и HCl . Автоклав закрывают, помещают в сушильный шкаф, нагретый до $210 \pm 5^\circ C$ и выдерживают при этой температуре в течение 5-7 часов. Автоклав охлаждают и разгерметизируют. Вкладыш вынимают и его содержимое упаривают досуха при температуре не выше $90^\circ C$. Сухой остаток растворяют в $1-3 \text{ см}^3$ азотной кислоты, раствор переносят в мерный цилиндр на $10(25) \text{ см}^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

7.3. Измерение атомной абсорбции.

Величину атомного поглощения определяемых элементов по характерным резонансным линиям определяют в растворе, подготовленном одним из вышеприведенных методов, используя метод стандартных добавок.

В таблице 6 приведены основные аналитические параметры атомно-абсорбционного определения бериллия, таллия, свинца, висмута, кадмия, меди, марганца, кобальта, никеля и хрома в графитовой печи HGA-500.

Процесс образования атомного пара для каждого элемента происходит по-разному и определяется совокупностью физико-химических свойств элемента, а также термодинамическими и кинетическими составляющими процесса.

Таблица 6.
Аналитические параметры атомно-абсорбционного определения элементов в графитовой трубчатой печи HGA-500

№	Элемент	λ , нм	T , $^\circ C$	τ_1 , сек	τ_2 , сек	V_A , $\text{см}^3/\text{мин}$
1	Be	234,9	4	5	6	7
120			3	40	300	
1000			3	30	300	
2600			1	3	0; 20	
			2800	1	2	300
2	Tl	276,8	120	3	40	300
600			3	30	300	
2200			1	3	0; 20	
2700			1	2	300	
3	Pb	283,3	120	3	40	300
900			3	30	300	
2400			1	3	0; 20	
2700			1	2	300	
4	Bi	223,1	120	3	40	300
700			3	30	300	
2600			1	3	0; 20	
2700			1	2	300	
5	Cd	228,8	120	3	40	300
600			3	30	300	
2000			1	3	0; 20	
2700			1	2	300	
6	Cu	324,7	120	3	40	300
900			3	30	300	
2700			1	3	0; 20	
2800			1	2	300	
7	Mn	279,5	120	3	40	300
1000			3	30	300	
2600			1	3	0; 20	
2800			1	2	300	
8	Co	240,7	120	3	40	300
1200			3	30	300	
2700			1	3	0; 20	
2800			1	2	300	
9	Ni	232,0	120	3	40	300
1000			3	30	300	
2600			1	3	0; 20	
2700			1	2	300	
10	Cr	357,9	120	3	40	300
1000			3	30	300	
2600			1	3	0; 20	
2700			1	2	300	

В таблице 6:

λ	- длина волны, нм;
T	- температура, °C ;
τ_1	- время достижения температуры, сек;
τ_2	- продолжительность нагревания, сек;
V_{Ar}	- скорость внутреннего потока аргона, см ³ /мин.

Для всех исследуемых элементов были экспериментально получены зависимости величины абсорбции от температур пиролиза и атомизации при дозировании в трубчатую печь 20 см³ кислых растворов.

На аналитический сигнал элементов большое влияние оказывает состав матрицы. Одним из наиболее эффективных способов устранения влияния основы является введение соответствующего модификатора матричной (ММ) основы.

При этом матрица анализируемого элемента преобразуется таким образом, что конечные продукты термического разложения способствуют созданию наиболее благоприятных режимов атомизации определяемого элемента [4, 5].

В таблице 7 приведены рекомендуемые модификаторы матричной основы (ММ) Для измерения абсорбции испытуемый раствор в количестве 20(50) мкл дозируют микрошприцем в графитовую трубчатую печь и включают цикл измерений. В случае введения ММ процесс останавливают за 2-3 сек. до конца стадии высушивания, дозируют раствор ММ в охлажденную печь и повторяют цикл измерения сначала.

Подобным образом поступают при введении стандартных добавок в графитовую печь. Первую добавку вводят по величине, близкой к предполагаемому содержанию элемента в анализируемом растворе. Вторую - в 2 раза больше. Каждый раствор измеряют дважды и усредняют результаты.

Строят график следующим образом: по оси абсцисс откладывают концентрации элемента и добавляемых стандартных растворов (концентрация элемента в растворе без добавки принимается за ноль). По оси ординат откладывают величину атомной абсорбции. Через точки проводят прямую до пересечения с осью абсцисс. Отсекаемый отрезок (C_x) соответствует содержанию определяемого элемента в анализируемом растворе (рис.3). Все измерения проводят при включенном дейтериевом корректоре фона. По ходу анализа ведут «контрольный опыт».

Таблица 7

Модификаторы матричной основы

№ п/п	Элемент	Наименование модификатора	
1	Be	$Mg(NO_3)_2$ [20]	$(NH_2)_2 \cdot ЭДТА$ [17]
2	Pb	$Pd(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2$ [21]	$(NH_2)_2 \cdot ЭДТА$ [19]
3	Pb	$Pd(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2$ [21]	$Cr(NO_3)_2$ [22]
4	Bi	$PdCl_2$ [23]	$(NH_2)_2 \cdot ЭДТА$ [18]
5	Cd	Pd - соли [24]	$Mg(NO_3)_2$ [25]
6	Cu	$NH_4NO_3 + H_2C_2O_4$ [26]	$(NH_2)_2 \cdot ЭДТА$ [27]
7	Mn	1 %-ный раствор аскорбиновой кислоты	$(NH_2)_2 \cdot ЭДТА$ [27]
8	Ni	NH_4VO_3 [27]	
9	Cr	$Ca(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2$ (1:1)	Соли La и Cs

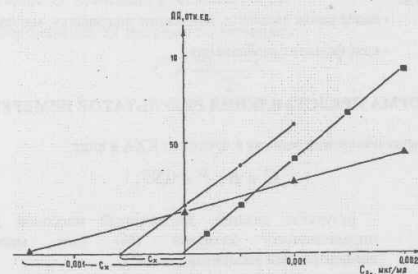


Рис. 3. Атомно-абсорбционное определение бериллия методом стандартных добавок.

- - градуировочный график;
- ▲ - образец почвы;
- - образец растения;
- C_x - содержание бериллия в образце.

8. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Содержание определяемого элемента в исследуемой навеске образца (C_x , %), рассчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{C_o \cdot V \cdot K \cdot 100}{H \cdot 100^6}$$

где

- C_o - содержание элемента, найденное по графику, мкг/см³;
- V - общий объем испытуемого раствора, см³
- K - коэффициент разбавления;
- H - навеска, мг.

В случае анализа природной воды концентрацию элемента (C_x , мг/дм³) вычисляют по формуле: $C_x = C_o \cdot K$

где

- C_o - содержание элемента, найденное по графику, мкг/см³;
- K - коэффициент разбавления.

9. ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения заносят в протокол КХА в виде:

$$C \text{ и } \Delta, P = 0,95,$$

где:

- C - результат анализа, выраженный массовой долей определяемого элемента (%) или массовой концентрацией элементов (мг/дм³);
- Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой доли элемента (C) или массовой концентрации элементов при $P = 0,95$

Значения Δ приведены в таблицах 2 и 3. 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:

$$D_K = |C_p - C_k| \leq D$$

и неудовлетворительной, если $D_K > D$.

Значение D приведены в таблицах 8 и 10.

Выбор значения D проводят по значениям

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

Таблица 8
Значения нормативов (пределов) оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности D при доверительной вероятности $P=0,90$ для твердых объектов

Диапазон измерений массовой доли элемента, %	Значения внутрилабораторной прецизионности (для двух результатов измерений, $n=2$), D , массовая доля, %										
	Be	Bi	Cd	Co	Mn	Cu	Ni	Pb	Tl	Cr	
0,00010 – 0,00049	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C
0,00050 – 0,00099	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,58 C	0,70 C
0,0010 – 0,0019	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,49 C	0,65 C
0,0020 – 0,0049	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,42 C	0,49 C
0,0050 – 0,0099	0,70 C	0,63 C	0,58 C	0,70 C	0,65 C	0,70 C	0,58 C	0,70 C	0,37 C	0,37 C	0,42 C
0,010 – 0,019	0,63 C	0,49 C	—	0,46 C	0,56 C	0,70 C	0,53 C	0,58 C	—	0,32 C	—
0,020 – 0,049	0,46 C	0,37 C	—	—	—	—	—	—	—	0,49 C	—
0,050 – 0,099	—	0,29 C	—	—	—	—	—	—	—	0,39 C	—
0,10 – 0,20	—	0,24 C	—	—	—	—	—	—	—	0,32 C	—

Таблица 9
Значения нормативов (пределов) оперативного контроля повторяемости, d , при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой доли элемента, %	Значения повторяемости (для двух результатов измерений, $n=2$), d , массовая доля, %										
	Be	Bi	Cd	Co	Mn	Cu	Ni	Pb	Tl	Cr	
0,00010 – 0,00049	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C
0,00050 – 0,00099	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,29 C	0,35 C	0,35 C
0,0010 – 0,0019	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,24 C	0,33 C	0,33 C
0,0020 – 0,0049	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,21 C	0,24 C	0,24 C
0,0050 – 0,0099	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,33 C	0,35 C	0,29 C	0,35 C	0,18 C	0,21 C	0,21 C
0,010 – 0,019	0,31 C	0,24 C	—	0,23 C	0,28 C	0,35 C	0,27 C	0,29 C	—	0,16 C	—
0,020 – 0,049	0,23 C	0,18 C	—	—	—	—	—	0,24 C	—	—	—
0,050 – 0,099	—	0,14 C	—	—	—	—	—	0,20 C	—	—	—
0,10 – 0,20	—	0,12 C	—	—	—	—	—	0,16 C	—	—	—

Значения нормативов (пределов) оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности D при доверительной вероятности $P=0,99$ для водных объектов

Таблица 10

Диапазон измерений массовой концентрации элемента, мг/дм ³	Значения внутрилабораторной прецизионности (для двух результатов измерений, $n=2$), D , мг/дм ³									
	Be	Bi	Cd	Co	Mn	Cu	Ni	Pb	Tl	Cr
0,00010 – 0,00049	0,46 C	–	0,70 C	–	–	–	–	–	0,70 C	–
0,00050 – 0,00099	0,46 C	–	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C
0,0010 – 0,0049	0,46 C	–	0,34 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C
0,0050 – 0,0099	0,46 C	0,70 C	0,34 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,34 C	0,34 C	0,70 C
0,010 – 0,049	0,46 C	0,70 C	0,24 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,34 C	0,34 C	0,70 C
0,050 – 0,099	0,46 C	0,34 C	0,24 C	0,34 C	0,70 C	0,70 C	0,34 C	0,24 C	0,24 C	0,70 C
0,10 – 0,20	0,46 C	0,24 C	–	0,34 C	0,34 C	0,34 C	0,34 C	0,24 C	–	0,34 C

Значения нормативов (пределов) оперативного контроля повторяемости, d , при доверительной вероятности $P = 0,95$ для водных объектов

Таблица 11

Диапазон измерений массовой концентрации элемента, мг/дм ³	Значения повторяемости (для двух результатов измерений, $n=2$), d , мг/дм ³									
	Be	Bi	Cd	Co	Mn	Cu	Ni	Pb	Tl	Cr
0,00010 – 0,00049	0,23 C	–	0,35 C	–	–	–	–	–	0,35 C	–
0,00050 – 0,00099	0,23 C	–	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C
0,0010 – 0,0049	0,23 C	–	0,17 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C
0,0050 – 0,0099	0,23 C	0,35 C	0,17 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,17 C	0,35 C
0,010 – 0,049	0,23 C	0,35 C	0,12 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,35 C	0,17 C	0,17 C	0,35 C
0,050 – 0,099	0,23 C	0,17 C	0,12 C	0,17 C	0,35 C	0,35 C	0,17 C	0,12 C	0,12 C	0,35 C
0,10 – 0,20	0,23 C	0,12 C	–	0,17 C	0,17 C	0,17 C	0,17 C	0,12 C	–	0,17 C

При необходимости исполнитель анализа выполняет контроль повторяемости (сходимости) результатов. Норматив контроля (Н.К.) для двух результатов измерений составляет $\sim 0,5D$ и приведен в таблицах 9 и 11.

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

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 таблицах 2 и 3.

10.3. Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности (точности) с использованием метода добавок.

Образцами для оперативного контроля погрешности являются рабочие пробы, в которые добавляют государственные стандартные

образцы растворов в таком количестве, чтобы концентрация добавки была близкой к содержанию компонента в пробе. При этом концентрация определяемого компонента вместе с «добавками» должна лежать строго в диапазоне измерений, предусмотренном в данной методике.

Оперативный контроль погрешности с использованием метода добавок состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_{K_d} , равного разности между результатом контрольного измерения массовой доли компонента в пробе с добавкой C' , в пробе без добавки C и величиной добавки C_0 , с нормативом оперативного контроля погрешности K_d .

Точность контрольных измерений признают удовлетворительной, если:

$$K_{K_d} = |C' - C - C_0| \leq K_d$$

и неудовлетворительной, если $K_{K_d} > K_d$

Норматив оперативного контроля погрешности рассчитывают по формуле:

$$K_d = 0,84 \cdot \sqrt{(\Delta_{C'})^2 + (\Delta_C)^2}, \text{ мг/дм}^3, P=0,90$$

где $\Delta_C, \Delta_{C'}$ (мг/дм³) - значения характеристики погрешности (без учета знака), соответствующие содержанию компонента в пробе без добавки и в пробе с добавкой, соответственно. Они совпадают, если C и C' попадают в один диапазон концентраций.

Значения Δ приведены в таблице 3.

11. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

Для обеспечения точности анализа необходимо тщательно соблюдать условия, изложенные в инструкции. Точность контролируют с помощью стандартных образцов состава или методом добавок. По ходу анализа одновременно с партией проб выполняют «контрольный опыт», результаты которого вычитают из результатов анализа.

Во избежание «эффекта памяти» стеклянную посуду, а также фторопластовую камеру и вкладыши автоклава обрабатывают горячей азотной кислотой (1:1), а затем тщательно промывают дистиллированной водой.

Внутренний и внешний лабораторный контроль качества результатов анализа проводят согласно [12, 13, 14, 15, 16].

Стабильность аппаратуры и градуировочного графика контролируют через 15-30 измерений анализируемых растворов измерением градуировочного раствора.

Для оперативного контроля правильности результатов анализа с группой анализируемых проб ведут анализ стандартных образцов или градуировочных растворов, не менее одного измерения за смену.

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 химическими реактивами по ГОСТ 12.4.021.

12.2. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности 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 [9].

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 проведения анализа, изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами.

ЛИТЕРАТУРА

1. ОСТ 41-08-212-04 «Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов», М., 2004.

2. ОСТ 41-08-270-03 «Нормы точности при анализе подземных вод»

3. Воскресенская Н.Т., Пчелинцева Н.Ф., Цехоня Т.И. ЖАХ, 36, 4, 667-671.

4. Седюк Э.М. Атомизация соединений серебра, свинца, кобальта, никеля и теллура в процессе электротермического атомно-абсорбционного анализа проб сложного состава. Авт. диссертация. М., 1980 г.

5. Львов Б.В., Норман Е.А., Ползик Л.К. ЖПС, 47, 5, 711-715, 1987 г.

6. Карпов Д.А., Главин Г.Г., Орлова В.А., Бакина Л.Н. Методика пробоподготовки материалов в аналитических автоклавах для последующего атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализа. М., Гиредмет, 1991 г.

7. Орлова В.А., Карпова С.Ю., Лейкин С.В. и др. Новые варианты автоклавной пробоподготовки. Цветные металлы, 1, 36, 1991 г.

8. Орлова В.А., Седых Э.М., Смирнов В.В., Банных Л.Н., Петровская И.Н., Кузьмин Н.М. ЖАХ, 45, 5, 933, 1990 г.

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

10. Инструкция по эксплуатации аналитических автоклавов. М., Гиредмет, 1991.

11. Орлова В.А., Карпов Ю.А. Аналитические автоклавы. М., Гиредмет, 1990.

12. ОСТ 41-08-265-04. Управление качеством аналитических работ. Статистический контроль воспроизводимости, правильности и точности результатов количественного химического анализа. М.2004.

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

14. ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.

15. ГОСТ Р ИСО 8.563-96. Методики выполнения измерений.

16. МИ 2335-2003. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

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

Аккредитованная метрологическая служба, аттестат рег. №
01.00115-01.

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 450

*об аттестации методики количественного химического
анализа №450-С*

Методика количественного химического анализа: Определение микроколичеств бериллия, таллия, свинца, висмута, кадмия, меди, марганца, кобальта, никеля, хрома атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией пробы в природных объектах

разработана ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ФГУП «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 элементов, %	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), Δ, массовая доля, % (в твердых объектах)				
	Be	Bi	Cd	Co	Mn
0,000010 – 0,00049	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,59 С
0,00050 – 0,00099	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,59 С
0,0010 – 0,0019	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,59 С
0,0020 – 0,0049	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,59 С
0,0050 – 0,0099	0,59 С	0,53 С	0,49 С	0,59 С	0,55 С
0,010 – 0,019	0,53 С	0,41 С	–	0,39 С	0,47 С
0,020 – 0,049	0,39 С	0,31 С	–	–	–
0,050 – 0,099	–	0,24 С	–	–	–
0,10 – 0,19	–	0,20 С	–	–	–

Продолжение таблицы

Диапазон измерений массовой доли элементов, %	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), Δ, массовая доля, % (в твердых объектах)				
	Cu	Ni	Pb	Tl	Cr
0,000010 – 0,00049	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,59 С
0,00050 – 0,00099	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,49 С	0,59 С
0,0010 – 0,0019	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,41 С	0,55 С
0,0020 – 0,0049	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,35 С	0,41 С
0,0050 – 0,0099	0,59 С	0,49 С	0,59 С	0,31 С	0,35 С
0,010 – 0,019	0,59 С	0,45 С	0,49 С	–	0,27 С
0,020 – 0,049	–	–	0,41 С	–	–
0,050 – 0,099	–	–	0,33 С	–	–
0,10 – 0,19	–	–	0,27 С	–	–

Диапазон измерений массовой доли элементов, мг/дм ³	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), Δ, мг/дм ³ (в водных объектах)				
	Be	Bi	Cd	Co	Mn
0,00010 – 0,00049	0,39 С	–	0,59 С	–	–
0,00050 – 0,00099	0,39 С	–	0,59 С	0,59 С	0,59 С
0,0010 – 0,0049	0,39 С	–	0,29 С	0,59 С	0,59 С
0,0050 – 0,0099	0,39 С	0,59 С	0,29 С	0,59 С	0,59 С
0,010 – 0,049	0,39 С	0,59 С	0,20 С	0,59 С	0,59 С
0,050 – 0,099	0,39 С	0,29 С	0,20 С	0,29 С	0,59 С
0,10 – 0,19	0,39 С	0,20 С	–	0,29 С	0,29 С

Продолжение таблицы

Диапазон измерений массовой доли элементов, мг/дм ³	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), Δ, мг/дм ³ (в водных объектах)				
	Cu	Ni	Pb	Tl	Cr
0,00010 – 0,00049	–	–	–	0,59 С	–
0,00050 – 0,00099	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,59 С
0,0010 – 0,0049	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,59 С
0,0050 – 0,0099	0,59 С	0,59 С	0,59 С	0,29 С	0,59 С
0,010 – 0,049	0,59 С	0,59 С	0,29 С	0,29 С	0,59 С
0,050 – 0,099	0,59 С	0,29 С	0,20 С	0,20 С	0,59 С
0,10 – 0,19	0,29 С	0,29 С	0,20 С	–	0,29 С

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 элементов, %	Нормативы внутрилабораторной прецизионности (внутренний контроль), D, массовая доля, % при $P=0,90$ (в твердых объектах)				
	Be	Bi	Cd	Co	Mn
0,000010 – 0,00049	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C
0,00050 – 0,00099	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C
0,0010 – 0,0019	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C
0,0020 – 0,0049	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C
0,0050 – 0,0099	0,70 C	0,63 C	0,58 C	0,70 C	0,65 C
0,010 – 0,019	0,63 C	0,49 C	–	0,46 C	0,56 C
0,020 – 0,049	0,46 C	0,37 C	–	–	–
0,050 – 0,099	–	0,29 C	–	–	–
0,10 – 0,19	–	0,27 C	–	–	–

Продолжение таблицы

Диапазон измерений массовой доли элементов, %	Нормативы внутрилабораторной прецизионности (внутренний контроль), D, массовая доля, % при $P=0,90$ (в твердых объектах)				
	Cu	Ni	Pb	Tl	Cr
0,000010 – 0,00049	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C
0,00050 – 0,00099	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,58 C	0,70 C
0,0010 – 0,0019	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,49 C	0,65 C
0,0020 – 0,0049	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,42 C	0,49 C
0,0050 – 0,0099	0,70 C	0,58 C	0,70 C	0,37 C	0,42 C
0,010 – 0,019	0,70 C	0,53 C	0,58 C	–	0,32 C
0,020 – 0,049	–	–	0,49 C	–	–
0,050 – 0,099	–	–	0,39 C	–	–
0,10 – 0,19	–	–	0,32 C	–	–

Диапазон измерений массовой доли элементов, мг/дм ³	Нормативы внутрилабораторной прецизионности (внутренний контроль), D, мг/дм ³ при $P=0,90$ (в водных объектах)				
	Be	Bi	Cd	Co	Mn
0,00010 – 0,00049	0,46 C	–	0,70 C	–	–
0,00050 – 0,00099	0,46 C	–	0,70 C	0,70 C	0,70 C
0,0010 – 0,0049	0,46 C	–	0,34 C	0,70 C	0,70 C
0,0050 – 0,0099	0,46 C	0,70 C	0,34 C	0,70 C	0,70 C
0,010 – 0,049	0,46 C	0,70 C	0,24 C	0,70 C	0,70 C
0,050 – 0,099	0,46 C	0,34 C	0,24 C	0,34 C	0,70 C
0,10 – 0,19	0,46 C	0,24 C	–	0,34 C	0,34 C

Продолжение таблицы

Диапазон измерений массовой доли элементов, мг/дм ³	Нормативы внутрилабораторной прецизионности (внутренний контроль), D, мг/дм ³ при $P=0,90$ (в водных объектах)				
	Cu	Ni	Pb	Tl	Cr
0,00010 – 0,00049	–	–	–	0,70 C	–
0,00050 – 0,00099	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C
0,0010 – 0,0049	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,70 C
0,0050 – 0,0099	0,70 C	0,70 C	0,70 C	0,34 C	0,70 C
0,010 – 0,049	0,70 C	0,70 C	0,34 C	0,34 C	0,70 C
0,050 – 0,099	0,70 C	0,34 C	0,24 C	0,24 C	0,70 C
0,10 – 0,19	0,34 C	0,34 C	0,24 C	–	0,34 C

Диапазон измерений массовой доли элементов, %	Нормативы воспроизводимости (внешний контроль), D, массовая доля, %, при P=0,95 (в твердых объектах)				
	Be	Bi	Cd	Co	Mn
0,000010 – 0,00049	0,83 C	0,83 C	0,83 C	0,83 C	0,83 C
0,00050 – 0,00099	0,83 C	0,83 C	0,83 C	0,83 C	0,83 C
0,0010 – 0,0019	0,83 C	0,83 C	0,83 C	0,83 C	0,83 C
0,0020 – 0,0049	0,83 C	0,83 C	0,83 C	0,83 C	0,83 C
0,0050 – 0,0099	0,83 C	0,75 C	0,69 C	0,83 C	0,77 C
0,010 – 0,019	0,75 C	0,58 C	–	0,55 C	0,66 C
0,020 – 0,049	0,55 C	0,44 C	–	–	–
0,050 – 0,099	–	0,34 C	–	–	–
0,10 – 0,19	–	0,32 C	–	–	–

Продолжение таблицы

Диапазон измерений массовой доли элементов, %	Нормативы воспроизводимости (внешний контроль), D, массовая доля, %, при P=0,95 (в твердых объектах)				
	Cu	Ni	Pb	Tl	Cr
0,000010 – 0,00049	0,83 C	0,83 C	0,83 C	0,83 C	0,83 C
0,00050 – 0,00099	0,83 C	0,83 C	0,83 C	0,69 C	0,83 C
0,0010 – 0,0019	0,83 C	0,83 C	0,83 C	0,58 C	0,77 C
0,0020 – 0,0049	0,83 C	0,83 C	0,83 C	0,50 C	0,58 C
0,0050 – 0,0099	0,83 C	0,69 C	0,83 C	0,44 C	0,50 C
0,010 – 0,019	0,83 C	0,63 C	0,69 C	–	0,38 C
0,020 – 0,049	–	–	0,58 C	–	–
0,050 – 0,099	–	–	0,46 C	–	–
0,10 – 0,19	–	–	0,38 C	–	–

Диапазон измерений массовой доли элементов, мг/дм ³	Нормативы воспроизводимости (внешний контроль), D, мг/дм ³ при P=0,95 (в водных объектах)				
	Be	Bi	Cd	Co	Mn
0,00010 – 0,00049	0,55 C	–	0,83 C	–	–
0,00050 – 0,00099	0,55 C	–	0,83 C	0,83 C	0,83 C
0,0010 – 0,0049	0,55 C	–	0,40 C	0,83 C	0,83 C
0,0050 – 0,0099	0,55 C	0,83 C	0,40 C	0,83 C	0,83 C
0,010 – 0,049	0,55 C	0,83 C	0,29 C	0,83 C	0,83 C
0,050 – 0,099	0,55 C	0,40 C	0,29 C	0,40 C	0,83 C
0,10 – 0,19	0,55 C	0,29 C	–	0,40 C	0,40 C

Продолжение таблицы

Диапазон измерений массовой доли элементов, мг/дм ³	Нормативы воспроизводимости (внешний контроль), D, мг/дм ³ при P=0,95 (в водных объектах)				
	Cu	Ni	Pb	Tl	Cr
0,00010 – 0,00049	–	–	–	0,83 C	–
0,00050 – 0,00099	0,83 C	0,83 C	0,83 C	0,83 C	0,83 C
0,0010 – 0,0049	0,83 C	0,83 C	0,83 C	0,83 C	0,83 C
0,0050 – 0,0099	0,83 C	0,83 C	0,83 C	0,40 C	0,83 C
0,010 – 0,049	0,83 C	0,83 C	0,40 C	0,40 C	0,83 C
0,050 – 0,099	0,83 C	0,40 C	0,29 C	0,29 C	0,83 C
0,10 – 0,19	0,40 C	0,40 C	0,29 C	–	0,40 C

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

Диапазон измерений массовой доли элементов, %	Нормативы внутрилабораторного контроля погрешности, К, массовая доля, %, при P=0,90 (в твердых объектах)				
	Be	Bi	Cd	Co	Mn
0,000010 – 0,00049	0,50 С	0,50 С	0,50 С	0,50 С	0,50 С
0,00050 – 0,00099	0,50 С	0,50 С	0,50 С	0,50 С	0,50 С
0,0010 – 0,0019	0,50 С	0,50 С	0,50 С	0,50 С	0,50 С
0,0020 – 0,0049	0,50 С	0,50 С	0,50 С	0,50 С	0,50 С
0,0050 – 0,0099	0,50 С	0,45 С	0,41 С	0,50 С	0,46 С
0,010 – 0,019	0,45 С	0,34 С	–	0,33 С	0,40 С
0,020 – 0,049	0,33 С	0,26 С	–	–	–
0,050 – 0,099	–	0,20 С	–	–	–
0,10 – 0,19	–	0,17 С	–	–	–

Продолжение таблицы

Диапазон измерений массовой доли элементов, %	Нормативы внутрилабораторного контроля погрешности, К, массовая доля, %, при P=0,90 (в твердых объектах)				
	Cu	Ni	Pb	Tl	Cr
0,000010 – 0,00049	0,50 С	0,50 С	0,50 С	0,50 С	0,50 С
0,00050 – 0,00099	0,50 С	0,50 С	0,50 С	0,41 С	0,50 С
0,0010 – 0,0019	0,50 С	0,50 С	0,50 С	0,34 С	0,46 С
0,0020 – 0,0049	0,50 С	0,50 С	0,50 С	0,29 С	0,34 С
0,0050 – 0,0099	0,50 С	0,41 С	0,50 С	0,26 С	0,30 С
0,010 – 0,019	0,50 С	0,38 С	0,41 С	–	0,23 С
0,020 – 0,049	–	–	0,34 С	–	–
0,050 – 0,099	–	–	0,28 С	–	–
0,10 – 0,19	–	–	0,23 С	–	–

Диапазон измерений массовой доли элементов, мг/дм ³	Нормативы внутрилабораторного контроля погрешности, К, мг/дм ³ при P=0,90 (в водных объектах)				
	Be	Bi	Cd	Co	Mn
0,00010 – 0,00049	0,33 С	–	0,50 С	–	–
0,00050 – 0,00099	0,33 С	–	0,50 С	0,50 С	0,50 С
0,0010 – 0,0049	0,33 С	–	0,24 С	0,50 С	0,50 С
0,0050 – 0,0099	0,33 С	0,50 С	0,24 С	0,50 С	0,50 С
0,010 – 0,049	0,33 С	0,50 С	0,17 С	0,50 С	0,50 С
0,050 – 0,099	0,33 С	0,24 С	0,17 С	0,24 С	0,50 С
0,10 – 0,19	0,33 С	0,17 С	–	0,24 С	0,24 С

Продолжение таблицы

Диапазон измерений массовой доли элементов, мг/дм ³	Нормативы внутрилабораторного контроля погрешности, К, мг/дм ³ при P=0,90 (в водных объектах)				
	Cu	Ni	Pb	Tl	Cr
0,00010 – 0,00049	–	–	–	0,50 С	–
0,00050 – 0,00099	0,50 С	0,50 С	0,50 С	0,50 С	0,50 С
0,0010 – 0,0049	0,50 С	0,50 С	0,50 С	0,50 С	0,50 С
0,0050 – 0,0099	0,50 С	0,50 С	0,50 С	0,24 С	0,50 С
0,010 – 0,049	0,50 С	0,50 С	0,24 С	0,24 С	0,50 С
0,050 – 0,099	0,50 С	0,24 С	0,17 С	0,17 С	0,50 С
0,10 – 0,19	0,24 С	0,24 С	0,17 С	–	0,24 С

Диапазон измерений массовой доли элементов, %	Нормативы внешнего контроля погрешности, К, массовая доля, %, при P=0,95 (в твердых объектах)				
	Be	Bi	Cd	Co	Mn
0,000010 – 0,00049	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C
0,00050 – 0,00099	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C
0,0010 – 0,0019	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C
0,0020 – 0,0049	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C
0,0050 – 0,0099	0,59 C	0,53 C	0,49 C	0,59 C	0,55 C
0,010 – 0,019	0,53 C	0,41 C	–	0,39 C	0,47 C
0,020 – 0,049	0,39 C	0,31 C	–	–	–
0,050 – 0,099	–	0,24 C	–	–	–
0,10 – 0,19	–	0,20 C	–	–	–

Продолжение таблицы

Диапазон измерений массовой доли элементов, %	Нормативы внешнего контроля погрешности, К, массовая доля, %, при P=0,95 (в твердых объектах)				
	Cu	Ni	Pb	Tl	Cr
0,000010 – 0,00049	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C
0,00050 – 0,00099	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,49 C	0,59 C
0,0010 – 0,0019	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,41 C	0,55 C
0,0020 – 0,0049	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,35 C	0,41 C
0,0050 – 0,0099	0,59 C	0,49 C	0,59 C	0,31 C	0,35 C
0,010 – 0,019	0,59 C	0,45 C	0,49 C	–	0,27 C
0,020 – 0,049	–	–	0,41 C	–	–
0,050 – 0,099	–	–	0,33 C	–	–
0,10 – 0,19	–	–	0,27 C	–	–

Диапазон измерений массовой доли элементов, мг/дм ³	Нормативы внешнего контроля погрешности, К, мг/дм ³ при P=0,95 (в водных объектах)				
	Be	Bi	Cd	Co	Mn
0,00010 – 0,00049	0,39 C	–	0,59 C	–	–
0,00050 – 0,00099	0,39 C	–	0,59 C	0,59 C	0,59 C
0,0010 – 0,0049	0,39 C	–	0,29 C	0,59 C	0,59 C
0,0050 – 0,0099	0,39 C	0,59 C	0,29 C	0,59 C	0,59 C
0,010 – 0,049	0,39 C	0,59 C	0,20 C	0,59 C	0,59 C
0,050 – 0,099	0,39 C	0,29 C	0,20 C	0,29 C	0,59 C
0,10 – 0,19	0,39 C	0,20 C	–	0,29 C	0,29 C

Продолжение таблицы

Диапазон измерений массовой доли элементов, мг/дм ³	Нормативы внешнего контроля погрешности, К, мг/дм ³ при P=0,95 (в водных объектах)				
	Cu	Ni	Pb	Tl	Cr
0,00010 – 0,00049	–	–	–	0,59 C	–
0,00050 – 0,00099	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C
0,0010 – 0,0049	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,59 C
0,0050 – 0,0099	0,59 C	0,59 C	0,59 C	0,29 C	0,59 C
0,010 – 0,049	0,59 C	0,59 C	0,29 C	0,29 C	0,59 C
0,050 – 0,099	0,59 C	0,29 C	0,20 C	0,20 C	0,59 C
0,10 – 0,19	0,29 C	0,29 C	0,20 C	–	0,29 C

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: «13» апреля 2006 г.

Срок действия до: «13» апреля 2011 г.

УТВЕРЖДЕНО

Заместитель Генерального директора
ФГУП ВИМС



Рогожин А.А.