МЕЖГОСУДАРТСВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ EN 14888— 2013

УДОБРЕНИЯ И ИЗВЕСТКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Определение содержания кадмия

(EN 14888:2005, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2013

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0–92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2–2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 527 «Химия»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 61-П от 05 ноября 2013 г.)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004– 97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Российская Федерация	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Настоящий стандарт идентичен европейскому региональному стандарту EN 14888:2005 Fertilizers and liming materials – Determination of cadmium content (Удобрения и известковые материалы. Определение содержания кадмия).

Европейский стандарт разработан Европейским комитетом по стандартизации CEN/TC 260 «Удобрения и известковые материалы».

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры европейского регионального стандарта, на основе которого подготовлен настоящий межгосударственный стандарт, и европейских региональных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным европейским региональным стандартам приведены в дополнительном приложении Д.А.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и

метрологии от 22 ноября 2013 г. № 1828-ст межгосударственный стандарт ГОСТ EN 14888—2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2015 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети «Интернет»

© Стандартинформ, 2013

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения
2 Нормативные ссылки
3 Термины и определения
4 Сущность метода
5 Реактивы
6 Аппаратура
7 Отбор и подготовка проб
7.1 Отбор проб
7.2 Подготовка проб
7.3 Особые случаи измельчения
8 Проведение анализа
8.1 Подготовка раствора для анализа
8.2 Подготовка раствора для холостого испытания
8.3 Подготовка растворов для градуировки
8.4 Определение
8.4.1 Общие положения
8.4.2 Метод А. Определение с использованием пламенной AAS
8.4.3 Метод В. Определение с использованием ICP-OES
9 Обработка результатов
9.1 Метод стандартных добавок с одной добавкой
9.2 Метод стандартных добавок с несколькими добавками
9.3 Вычисление содержания кадмия в пробе
9.4 Пример
10 Точность

11 Протокол испытания .....

Приложение А (справочное) Результаты межлабораторных испытаний.....

Приложение В (справочное) Примечания по методам детектирования, интерферирующим сигналам и количественному определению .....

Библиография .....

Приложение Д.А (справочное) Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным европейским региональным стандартам ....

Введение

Пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия (пламенная AAS) и оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) являются методами, нашедшими широкое применение при определении кадмия. В настоящем стандарте описаны оба эти метода (метод А и метод В соответственно). Многие операции и реагенты одинаковы для обоих методов.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

УДОБРЕНИЯ И ИЗВЕСТКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Определение содержания кадмия

Fertilizers and liming materials. Determination of cadmium content

Дата введения – 2015-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает два метода определения содержания кадмия в твердых минеральных удобрениях и фосфатах горных пород после его извлечения азотной кислотой.

Стандарт применим при определении содержания кадмия в количествах более чем 1 мг/кг.

Стандарт не распространяется на органические и органоминеральные удобрения.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного документа.

Издание официальное

EN 1482:1996 Sampling of solid fertilizers and liming materials (Отбор проб твердых удобрений и известковых материалов) [1)]

EN ISO 3696:1995 Water for analytical laboratory use – Specification and test methods (ISO 3696:1987) [Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний (ИСО 3696:1987)]

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **предел обнаружения** (limit of detection): Наименьшее измеряемое количество, при котором возможно судить о присутствии определяемого вещества с приемлемой статистической достоверностью.

Примечание – Предел обнаружения численно равен утроенному стандартному отклонению среднего значения при холостом определении ($n > 10$, где n – число измерений).

3.2 **предел определения** (limit of quantification)**:** Наименьшее количество определяемого вещества, которое может быть измерено с приемлемой статистической достоверностью.

[1)] Действуют EN 1482-1:2007 Fertilizers and liming materials – Sampling and sample preparation – Part 1. Sampling (Удобрения и известковые материалы. Отбор проб и подготовка проб. Часть 1. Отбор проб) и EN 1482-2:2007 Fertilizers and liming materials – Sampling and sample preparation – Part 2. Sample preparation (Удобрения и известковые материалы. Отбор проб и подготовка проб. Часть 2. Подготовка проб).

Примечание – Если точность и прецизионность определения одинаковы на всем пределе концентраций вблизи предела обнаружения, то предел определения численно равен увеличенному в 10 раз стандартному отклонению среднего значения при холостых определениях ($n > 10$, где n – число измерений).

4 Сущность метода

Кадмий экстрагируют из удобрений выщелачиванием азотной кислотой. Его концентрацию измеряют пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией (пламенная AAS) (метод A) или оптико-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) (метод B). Эти методы очень похожи. Содержание кадмия определяют методом стандартных добавок.

5 Реактивы

5.1 Общие требования

Используют для анализа только реактивы аналитической степени чистоты и воду, соответствующую степени чистоты 2 по EN ISO 3696.

Стандартный раствор следует заменять ежегодно, а раствор сравнения – ежемесячно. Если стандартный раствор готовят непосредственно из металла, необходимо убедиться, что используемый металл не содержит поверхностных оксидных слоев.

Предупреждение – Кадмий – высокотоксичное вещество. Должны быть приняты все необходимые меры, чтобы избежать проглатывания.

5.2 Кислота азотная 65 %-ная, $\rho \approx 1{,}42$ г/см^3.

5.3 Кислота азотная разбавленная, $c(HNO_3) \approx 7$ моль/дм^3, раствор 1:1: смешивают 1 объем азотной кислоты (5.2) с 1 объемом воды.

5.4 Кислота азотная разбавленная, $c(HNO_3) \approx 4{,}3$ моль/дм^3, раствор 1:3: смешивают 1 объем азотной кислоты (5.2) с 3 объемами воды.

5.5 Кислота азотная разбавленная, концентрации 2 % об.: отбирают пипеткой 20,00 см^3 азотной кислоты (5.2) в колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят до метки водой.

5.6 Раствор кадмия стандартный концентрации 1000 мг/дм^3: взвешивают с точностью до 0,1 мг примерно 1,000 г металлического кадмия (чистотой не менее 99,5%) и растворяют его 40 см^3 азотной кислоты (5.4) в стеклянном химическом стакане с крышкой вместимостью 250 см^3. Затем добавляют 100 см^3 воды. Кипятят до исчезновения паров оксидов азота, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят водой до метки.

Примечание – Можно использовать имеющийся в продаже готовый стандартный раствор кадмия концентрации 1000 мг/дм^3.

5.7 Раствор кадмия концентрации 50 мг/дм^3: отбирают пипеткой 50 см^3 стандартного раствора кадмия (5.6) в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят до метки разбавленной 2%-ной азотной кислотой (5.5).

5.8 Раствор кадмия концентрации 1 мг/дм^3: отбирают пипеткой 20 см^3 стандартного раствора кадмия (5.7) в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят до метки разбавленной 2%-ной азотной кислотой (5.5).

6 Аппаратура

6.1 Общие положения

Обычная лабораторная посуда.

6.2 Весы аналитические с точностью взвешивания до 0,1 мг.

6.3 Мельница лабораторная, способная измельчать частицы до 0,5 мм и менее.

6.4 Плита электрическая нагревательная с контролем температуры.

6.5 Спектрометр атомно-абсорбционный с пламенным атомизатором

Прибор должен быть оборудован источником кадмия, системой коррекции фона и горелкой, подходящей для воздушно-ацетиленового пламени. Он должен эксплуатироваться в соответствии с инструкцией изготовителя.

6.6 Спектрометр оптико-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой

Прибор должен быть оснащен радиальной плазмой, но также применима и аксиальная плазма, пока результаты статистически эквивалентны результатам, полученным с радиальной плазмой. Также следует проверять коррекцию фона. Параметры условий работы [например, длину просмотра, поток газа, радиочастоту (или коэффициент реактивности) или мощность плазмы, скорость ввода образца, время интегрирования, количество параллельных испытаний] следует оптимизировать в соответствии с инструкцией изготовителя.

7 Отбор и подготовка проб

7.1 Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с EN 1482.

7.2 Подготовка проб

Измельчают лабораторную пробу, используя мельницу или ступку, до размера частиц 0,5 мм или менее, тщательно перемешивают.

Измельчение проводят в таких условиях, при которых вещество не подвергается существенному нагреванию.

Операцию повторяют столько раз, сколько необходимо, и она должна дать

результаты как можно быстрее, чтобы предотвратить любые потери или увеличение компонентов (воды, аммиака).

Помещают измельченный образец в колбу, которая может закрываться.

Перед любым взвешиванием для анализа пробу тщательно перемешивают.

7.3 Особые случаи измельчения

В случае смешенных удобрений часто происходит разделение компонентов. Поэтому важно измельчить образец до размера частиц 0,2 мм или менее.

В случае продуктов, которые разлагаются при нагревании, измельчение должно проводиться таким образом, чтобы избежать любого нагревания. Поэтому предпочтительно использовать ступку для измельчения.

8 Проведение анализа

8.1 Подготовка раствора для анализа

8.1.1 Выщелачивание

Взвешивают в химическом стакане или реакционном сосуде с точностью до 0,1 мг количество пробы для анализа от 1 до 12,5 г в зависимости от ожидаемого содержания кадмия (в соответствии с таблицей 1).

Увлажняют пробу небольшим количеством воды. Добавляют азотную кислоту (5.3) в количестве, соответствующем таблице 1. Накрывают химический стакан часовым стеклом и осторожно нагревают в течение 30 мин на нагревательной плитке. Для того, чтобы поддерживать начальный объем пробы, по необходимости, во время кипения добавляют немного воды. Содержимое стакана охлаждают, переносят в колбу подходящего объема и доводят до метки водой.

После гомогенизации фильтруют при помощи сухого фильтра в сухой

контейнер. Используют первую порцию фильтрата, чтобы промыть посуду, и выливают. Если определение сразу не проводят, контейнер с фильтратом закрывают.

Фильтрат используют как для приготовления окончательного раствора для анализа, так и для подготовки растворов для градуировки (8.3).

Таблица 1 – Подготовка навески для испытания

Ожидаемое (декларируемое) содержание кадмия в удобрении, мг/кг	От 1 до 5	От 5 до 15	От 15 до 30	От 30 до 100
Масса образца, г	12,5	5	2,5	1
Объем NHO_3, $см^3$ (5.3)	125	50	25	10
Общий объем экстракта, $см^3$	250	250	250	250
Концентрация кадмия в экстракте, $мг/дм^3$	От 0,05 до 0,25	От 0,10 до 0,30	От 0,15 до 0,30	От 0,12 до 0,40
Примечание – Массу и объем экстракта выбирают так, чтобы концентрации в растворе для анализа превышали пределы определения пламенной ААС и ICP-OES, входили в линейную область рабочего диапазона и чтобы концентрация соли не была слишком высокой.				

8.1.2 Раствор для анализа

Отбирают пипеткой 50 $см^3$ фильтрата рабочего образца (8.1.1) в колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки разбавленной до 2 % азотной кислотой (5.5).

8.2 Подготовка раствора для холостого испытания

Одновременно с экстракцией проводят холостое испытание, используя только реагенты, и осуществляют такую же процедуру, как и раньше.

8.3 Подготовка растворов для градуировки

Градуировку проводят с использованием метода стандартных добавок.

Примечание – Также вместо метода стандартных добавок может быть использован метод градуировочной прямой (внешней), если аналитические результаты оказываются статистически эквивалентными.

Если используют метод внешней калибровки, должно быть осуществлено согласование матрицы с растворами калибровки (см. приложение В).

8.3.1 Добавка 1

Отбирают пипеткой 50 $см^3$ фильтрата раствора для анализа (8.1.1) в колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 2 $см^3$ титрованного раствора кадмия концентрации 1 $мг/дм^3$ (5.8) и доводят до метки разбавленной до 2 % азотной кислотой (5.5).

8.3.2 Добавка 2

Отбирают пипеткой 50 $см^3$ фильтрата раствора для анализа (8.1.1) в колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 5 $см^3$ титрованного раствора кадмия, концентрации 1 $мг/дм^3$ (5.8) и доводят до метки разбавленной до 2 % азотной кислотой (5.5).

8.3.3 Добавка 3

Отбирают пипеткой 50 $см^3$ фильтрата раствора для анализа (8.1.1) в колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ титрованного раствора кадмия, концентрации 1 $мг/дм^3$ (5.8) и доводят до метки разбавленной до 2 % азотной кислотой (5.5).

8.4 Определение

8.4.1 Общие положения

Настраивают аппаратуру, используемую в методах А и В, в соответствии с инструкцией изготовителя, при подходящих условиях и подходящей системе коррекции фона при определении.

Селективность, пределы обнаружения и определения, точность, область линейности и влияющие сигналы должны быть установлены отдельно для каждой используемой аппаратуры.

8.4.2 Метод А. Определение с использованием пламенной AAS

Раствор для холостого испытания (8.2), раствор для анализа (8.1.2) и различные растворы-добавки в порядке по возрастанию концентрации (8.3.1, 8.3.2, 8.3.3) отдельно распыляют в пламени и измеряют поглощение кадмия. Измерение растворов проводят не менее чем два раза. Если результаты попадают в допустимый диапазон, рассчитывают среднеарифметическое значение. После каждого измерения распыляют холостую пробу и при необходимости устанавливают на нуль.

Таблица 2 – Общие аналитические условия для определения кадмия при помощи пламенной ААС

Длина волны, нм	228,8
Тип пламени	Воздух, обогащенный кислородом/ацетилен
Коррекция фона	Имеет место
Рабочая область, мг/дм^3	От 0,02 до 2
Ширина щели, нм	От 0,5 до 0,7
Основные мешающие сигналы	Fe
Типовая чувствительность, мг/дм^3	0,01

8.4.3 Метод B. Определение с использованием ICP-OES

Раствор для холостого испытания (8.2), раствор для анализа (8.1.2) и различные растворы-добавки в порядке по возрастанию концентрации (8.3.1, 8.3.2, 8.3.3) распыляют отдельно в плазме и измеряют излучение кадмия. Измерение растворов проводят не менее чем два раза. Если результаты попадают в допустимый диапазон, рассчитывают среднеарифметическое значение. После каждого измерения распыляют воду или разбавленную азотную кислоту (5.5).

Таблица 3 – Общие аналитические условия для определения кадмия при помощи ICP-OES

Длина волны, нм	214,4; 226,5; 228,8
Коррекция фона	Имеет место
Рабочая область, мг/дм^3	От 0,02 до 2
Основные мешающие сигналы, нм	Fe 214,4; Fe 226,5; As, Co 214,4
Типовой предел обнаружения, мг/дм^3	0,01

9 Обработка результатов

Примечание – Полученный сигнал определяют, как поглощение (AAS) или количество линий (ICP) при выбранной длине волны, скорректированный по влиянию фона.

9.1 Метод стандартных добавок с одной добавкой

В наиболее простом случае – в случае со стандартной добавкой, где сделана всего одна добавка, концентрацию кадмия c_f, мг/дм^3, в фильтрате раствора для анализа определяют по формуле

$$c_f = \frac{S_0 V_s c_s}{(S_1 - S_0) V_f}, \quad (1)$$

где S_0 – полученный сигнал испытуемого раствора;

V_s – объем добавленного стандартного раствора, дм^3;

c_s – концентрация стандартного раствора, мг/дм^3;

S_1 – полученный сигнал после добавления;

V_f – объем фильтрата испытуемого раствора, использованного для приготовления испытуемого раствора, дм^3.

9.2 Метод стандартных добавок с несколькими добавками

В случае с несколькими добавками для определения концентрации кадмия в анализируемом растворе используют метод регрессии линейной модели переменной y как функции переменной x. В общем данная модель может быть записана следующим образом:

$$y_i = a+bx_i . \quad (2)$$

В данном конкретном случае с тремя добавками:

$$y_i = S_i \text{ (для } i = 0, 1, 2, 3; \quad (3)$$

$$x_i = c_s V_i \text{ (для } i = 0, 1, 2, 3), \quad (4)$$

где S_i – полученные сигналы после различных добавок;

– концентрация стандартного раствора, мг/дм^3;

V_i – различные объемы добавленных стандартных растворов, дм^3.

Значения a и b могут быть вычислены следующим образом:

$$b = \frac{n\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}; \quad (5)$$

$$a = \frac{\sum y_i - b\sum x_i}{n}, \quad (6)$$

где n – количество испытанных растворов ($n = 4$ в случае трех добавок).

Концентрацию кадмия, мг/дм^3, в фильтрате анализируемого раствора вычисляют по формуле

$$c_f = \frac{a/b}{V_f}, \quad (7)$$

где V_f – объем фильтрата испытуемого раствора, использованного для приготовления испытуемого раствора, дм^3.

9.3 Вычисление содержания кадмия в пробе

Содержание кадмия в пробе или массовую долю кадмия W_{Cd}, мг кадмия на

кг минерального удобрения или фосфатов горной породы, вычисляют по формуле

$$W_{Cd} = \frac{(c_f - c_{b1})}{m} V_t, \quad (8)$$

где c_f – концентрация в фильтрате испытуемого раствора, определенная по формуле (7), мг/дм^3;

c_{b1} – концентрация холостого раствора, мг/дм^3;

m – масса образца, взятая для экстракции и скорректированная по содержанию воды, кг;

V_t – общий объем экстракта (фильтрата испытательного раствора), дм^3.

9.4 Пример

Используя стандартное добавление с тремя добавками, получили результаты, приведенные в таблице 4. Результаты представлены графически на рисунке 1.

Используя формулы (5) и (6) для расчета a и b, получили соответственно значения 95,186 и 24 288,99. В результате, концентрация c_f равна 0,0784 мг/дм^3.

Так как масса образца m, взятого для экстракции, составляла 0,0125 кг и общий объем экстракта V_t составлял 0,250 дм^3, содержание кадмия в образце или массовая доля кадмия может быть рассчитана по формуле (8) и равна 1,57 мг/кг. В данном случае концентрация холостого раствора принята равной нулю.

Таблица 4 – Пример

	i	c_S, мг/дм^3	V_i, дм^3	x_i, мг	y_i, число	x_i^2	$x_i y_i$
–	0	0,5	0,000	0,0000	92,9	–	–
–	1	0,5	0,002	0,0010	123,9	–	–
–	2	0,5	0,005	0,0025	153,4	–	–
–	3	0,5	0,010	0,0050	217,0	–	–
Σ	4	–	–	0,0085	587,2	0,00003	1,5924

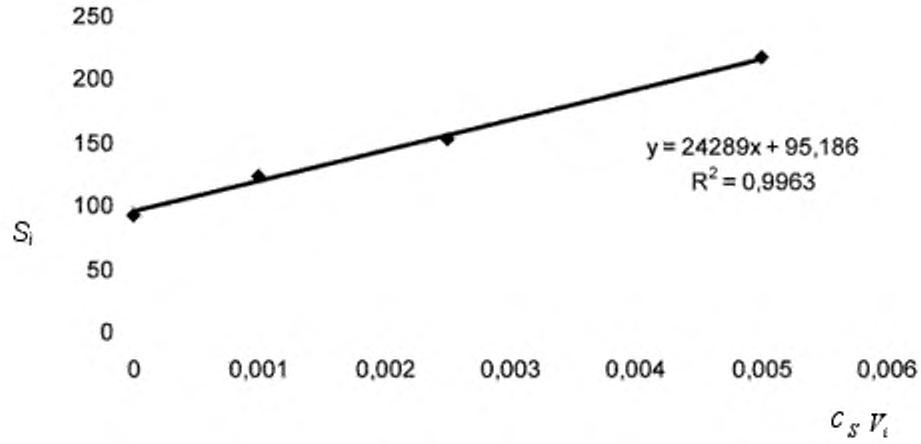

Рисунок 1 – Графическое представление результатов

10 Точность

10.1 Межлабораторные испытания

Подробности межлабораторных испытаний на точность приведены в приложении А. Значения, полученные в результате этих испытаний, могут быть неприменимы для диапазонов концентраций и матриц, отличных от данных.

10.2 Повторяемость

Абсолютное расхождение между двумя результатами независимых единичных испытаний, полученными на идентичном анализируемом материале

одним и тем же лаборантом с использованием одного и того же оборудования в течение короткого промежутка времени, не должно превышать более чем в 5 % случаев предел повторяемости *r*, приведенный в таблице 5 (метод А) и таблице 6 (метод В).

10.3 Воспроизводимость

Абсолютное расхождение между двумя результатами независимых единичных испытаний, полученными двумя лаборантами, работающими в разных лабораториях, использующими идентичный анализируемый материал, не должно превышать более чем в 5 % случаев предел воспроизводимости *R*, приведенный в таблице 5 (метод А) и таблице 6 (метод В).

Таблица 5 – Данные по прецизионности (метод А)

В миллиграммах на килограмм

Образцы	$\bar{x}$	*r*	*R*
NPK удобрения твердые	2,50	0,11	0,47
NPK удобрения, переведенные в раствор	2,33	0,30	0,30
Фосфаты горных пород Флориды твердые	6,1	1,2	1,7
Фосфаты горных пород Флориды, переведенные в раствор	5,88	0,36	0,63
Фосфаты горных пород Марокко твердые	25,0	1,8	3,5
Фосфаты горных пород Марокко, переведенные в раствор	25,6	3,1	4,9
Диаммоний фосфат твердый	33,5	1,8	2,2
Диаммонийфосфат, переведенный в раствор	33,4	2,8	4,8

Таблица 5 – Данные прецизионности (метод В)

В миллиграммах на килограмм

Образцы	$\bar{x}$	r	R
NPK удобрения твердые	2,42	0,23	0,26
NPK удобрения, переведенные в раствор	2,44	0,11	0,46
Фосфаты горных пород Флориды твердые	6,18	0,30	1,45
Фосфаты горных пород Флориды, переведенные в раствор	6,2	0,5	0,9
Фосфаты горных пород Марокко твердые	26,1	1,5	2,4
Фосфаты горных пород Марокко, переведенные в раствор	25,5	1,0	1,5
Диаммоний фосфат твердый	34,6	2,0	2,0
Диаммонийфосфат, переведенный в раствор	33,6	3,5	3,8

11 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) ссылку на использованный метод;

c) всю информацию, необходимую для полной идентификации образца;

d) использованный метод отбора проб и любые отдельные моменты, наблюдаемые в ходе испытания;

e) все подробности, не указанные в настоящем стандарте или рассматриваемые как необязательные, вместе с подробностями о любых происшествиях, которые могли повлиять на результат;

f) полученные результаты испытания или, если проверялась повторяемость, окончательные полученные результаты.

Приложение А

(справочное)

Результаты межлабораторных испытаний

А.1 Межлабораторные испытания

Межлабораторные испытания проводились с участием 13 лабораторий с применением 4 различных типов удобрений и фосфатов, включающих диаммоний фосфат удобрение, NPK удобрения, фосфаты горных пород Флориды и фосфаты горных пород Марокко.

Каждый из образцов распространялся как твердый образец (измельчался и гомогенезировался централизованно) и как жидкость (выщелачивался централизованно в соответствии с подготовкой пробы по 8.1).

Испытание дало результаты, приведенные в настоящем приложении. Повторяемость и воспроизводимость рассчитывались в соответствии со стандартом [1].

А.2 Статистические результаты для метода А с использованием пламенной AAS

Таблица А.1 – Пламенная AAS

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8
Количество лабораторий	7	7	6	5	6	6	6	6
Количество лабораторий после отсеивания выбросов	6	7	6	5	5	5	6	5
Количество выбросов	1	0	0	0	1	1	0	1
Среднее значение $\bar{x}$, мг/кг	2,50	6,1	25,0	33,5	2,33	5,88	25,6	33,4
Стандартное отклонение повторяемости	0,04	0,4	0,6	0,7	0,11	0,13	1,1	1,0
Предел повторяемости r [$r = 2{,}8\, s_r$], мг/кг	0,11	1,2	1,8	1,8	0,30	0,36	3,1	2,8

Окончание таблицы А.1

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8
Стандартное отклонение воспроизводимости	0,17	0,6	1,2	0,8	0,11	0,23	1,8	1,7
Предел воспроизводимости R [$R = 2,8 s_R$], мг/кг	0,47	1,7	3,5	2,2	0,30	0,63	4,9	4,8

Образцы:

1 NPK удобрения твердые;

2 Фосфаты горных пород Флориды твердые;

3 Фосфаты горных пород Марокко твердые;

4 Диаммоний фосфат твердый;

5 NPK удобрения, переведенные в раствор;

6 Фосфаты горных пород Флориды, переведенные в раствор;

7 Фосфаты горных пород Марокко, переведенные в раствор;

8 Диаммонийфосфат, переведенный в раствор.

Для твердых образцов функциональные отношения между точными значениями и средним содержанием $\bar{x}$ следующие:

$$S_r = 0,0177\bar{x} + 0,1373; \quad (A.1)$$

$$S_R = 0,13\bar{x}^{-0,6173}. \quad (A.2)$$

Для образцов, переведенных в раствор, функциональные отношения между точными значениями и средним содержанием $\bar{x}$ следующие:

$$S_r = 0,0346\bar{x}; \quad (A.3)$$

$$S_R = 0,0386\bar{x}^{-1,1169}. \quad (A.4)$$

А.3 Статистические результаты для метода В с использованием ICP-OES

Таблица А.2 – ICP-OES

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8
Количество лабораторий	5	6	6	6	7	7	7	7
Количество лабораторий после отсеивания выбросов	5	6	6	6	6	6	7	7
Количество выбросов	0	0	0	0	1	1	0	0
Среднее значение $\bar{x}$, мг/кг	2,42	6,18	26,1	34,6	2,44	6,2	25,4	34,6
Стандартное отклонение повторяемости	0,08	0,11	0,5	0,7	0,04	0,2	0,4	1,3
Предел повторяемости r [r=2,8 s_r], мг/кг	0,23	0,30	1,5	2,0	0,11	0,5	1,0	3,5
Стандартное отклонение воспроизводимости	0,09	0,52	0,9	0,7	0,16	0,3	0,5	1,4
Предел воспроизводимости R [R=2,8 s_R], мг/кг	0,26	1,45	2,4	2,0	0,46	0,9	1,5	3,8

Образцы:

1 NPK удобрения твердые;

2 Фосфаты горных пород Флориды твердые;

3 Фосфаты горных пород Марокко твердые;

4 Диаммоний фосфат твердый;

5 NPK удобрения, переведенные в раствор;

6 Фосфаты горных пород Флориды, переведенные в раствор;

7 Фосфаты горных пород Марокко, переведенные в раствор;

8 Диаммонийфосфат, переведенный в раствор.

Для твердых образцов функциональные отношения между точными значениями и средним содержанием $\bar{x}$ следующие:

$$S_r = 0{,}01198\bar{x}; \quad \text{(A.5)}$$

$$S_R = 0{,}0718\bar{x}^{-0{,}7371}. \quad \text{(A.6)}$$

Для образцов, переведенных в раствор, функциональные отношения между точными значениями и средним содержанием $\bar{x}$ следующие:

$$S_r = 0{,}0177\bar{x}^{1{,}1224}; \quad \text{(A.7)}$$

$$S_R = 0{,}0835\bar{x}^{-0{,}6888}. \quad \text{(A.8)}$$

Приложение В

(справочное)

Примечания по методам детектирования, интерферирующим сигналам и количественному определению

В.1 Общие указания

Как спектральный метод атомной абсорбции, так и спектральный метод атомной эмиссии широко применяют для качественного и количественного анализов. Настоящее приложение описывает некоторые явления, которые могут иметь значение для интерпретации методик настоящего стандарта.

В.2 Мешающие сигналы

В.2.1 Общие принципы

Для определения конкретного определяемого вещества в образце обычно предпочитают наиболее чувствительные линии. В случае интерферирующих сигналов, особенно при спектральной интерференции, должны быть выбраны другие линии, даже если они менее чувствительны. Как атомная абсорбция, так и атомная эмиссия подвержены разнообразным интерферирующим сигналам, описанным ниже.

В.2.2 Спектральные мешающие сигналы

Спектральные линии интерференции, в случае если атомные линии накладываются или их различение невозможно при данном разрешении, являются достаточно редкими в атомной абсорбции, но обычно встречаются в атомной эмиссии, где свет излучают не только интересующие элементы, но и все элементы, присутствующие в пробе. Очень часто подобного рода мешающие сигналы могут быть исключены при помощи правильного выбора линий излучения.

Видом спектральной интерференции, встречающейся как в методах атомной абсорбции, так и в эмиссии, является присутствие полос спектра излучения из-за наличия молекулярных соединений.

С другой стороны, рассеивание света от твердых частиц может также вызывать ложные сигналы поглощения.

Продолжительное структурированное влияние фона, как например, молекулярные полосы, может быть исключено при помощи правильной методики коррекции фона.

B.2.3 Ионизирующие мешающие сигналы

Ионизирующие мешающие сигналы вызываются наличием в матрице образца легко ионизируемых компонентов, приводящих к изменению ионизационного равновесия определяемого компонента за счет вклада в электронную плотность.

Добавление к образцу и растворам градуировки больших количеств легко ионизирующих элементов может быть использовано для преодоления этого вида интерференции, особенно в случае пламенной ААС.

B.2.4 Химические мешающие сигналы

Химическая комбинация определяемого компонента с другими компонентами в образце или пламени горелки называется химической интерференцией, которая является важной в пламенных методах.

Добавление подходящего деблокирующего агента, такого как хлорид лантана, может существенно минимизировать это влияние. Использование высокотемпературного пламени (оксид азота - ацетилен) также помогает снизить химические мешающие сигналы.

B.2.5 Физические мешающие сигналы

Физические мешающие сигналы вызываются разницей в некоторых

физических характеристиках растворов (образец и растворы градуировки), таких как вязкость, поверхностное натяжение и давление паров. Эти различия в дальнейшем могут привести к изменениям при впрыске, распылении и эффективности атомизации.

Они могут быть в некоторой степени преодолены при помощи матрицы, соответствующей растворам градуировки, растворения или добавления относительно высоких кислотных концентраций или метода стандартных добавок.

В.3 Количественное определение и подбор матрицы

В.3.1 Общие указания

Так как спектроскопические методы не позволяют измерять концентрацию непосредственно, а только при помощи перевода сигнала поглощения или испускания в концентрацию, необходима градуировка. Градуировка может быть проведена при помощи градуировочного графика или стандартных добавок.

Исходя из различных видов влияния и того, что большинство удобрений имеют очень сложную матрицу, должен быть проведен определенный подбор матрицы между растворами градуировки и раствором образца, чтобы снизить эффект матрицы.

Если должен быть проанализирован неизвестный образец, следует определять концентрацию при помощи метода стандартных добавок.

В.3.2 Градуировочный график

Градуировочный график строят путем добавления возрастающего количества вещества, подлежащего изучению, к раствору, поддерживающему матрицу. Наиболее сложным является приготовление растворов, используемых для построения градуировочного графика, полностью идентичных растворам для анализа образца. Градуировочный график часто строят по растворам, содержащим только изучаемый компонент, несмотря на то, что образец включает

в свой состав другие вещества.

Недостаточная информация о составе образца может создать серьезные трудности при подборе матрицы. Если состав образца известен и не отличается от образца к образцу, подбор матрицы является более предпочтительным, чем стандартные добавки, особенно для многоэлементного определения.

Часто для увеличения точности анализа используют отношение интенсивности определяемого элемента и интенсивности второго элемента, добавляемого в образец (внутренний стандарт). Следовательно, методом внутреннего стандарта также могут быть минимизированы или исключены изменения при возбуждении и снятии спектра.

Если существует гарантия линейности, двух градуировочных растворов должно быть достаточно для построения градуировочного графика. Но рекомендуется использовать от трех до пяти градуировочных растворов. В любом случае линейность должна быть проверена на надлежащей основе. Рабочий диапазон должен быть выбрать таким образом, чтобы концентрация раствора образца находилась в середине градуировочного графика.

B.3.3 Стандартные добавки

Стандартные добавки – это способ измерения концентраций, подходящий для образцов с высокой, но неизвестной общей ионной силой (матрицы) или образцов с разным компонентным составом растворов. Настоящий метод не требует построения градуировочного графика. Метод стандартных добавок также применяют, чтобы компенсировать химические и другие влияния и воздействия матрицы.

Обычно стандартная добавка является небольшим количеством концентрированного раствора, чтобы общий объем раствора и его ионная сила не изменялись значительно. Наиболее точно провести определение можно тогда,

когда изменения концентрации изучаемого элемента таковы, что общая концентрация примерно удваивается.

Стандартная добавка подвержена нелинейности, поэтому рекомендуется не менее трех - пяти добавок. Наилучшая прецезионность может быть достигнута добавлением нескольких небольших добавок, чем одной единственной измеренной добавки.

При использовании этого метода, условие идентичности состава сравниваемых растворов выполняется наиболее полно.

В.3.4 Подбор матрицы. Примеры

В случае известной матрицы методику подбора матрицы между раствором градуировки и раствором образца осуществляют довольно просто при помощи добавления к градуировочным растворам соответствующего количества реактивов аналитической степени чистоты.

Матрица фосфатов может быть воспроизведена довольно хорошо при помощи Ca_3PO_4 в концентрации, которую можно определить в обычных фосфатах.

Матрица NPK удобрений может быть воспроизведена комбинацией $(NH_4)_2HPO_4$, KCl, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $(NH_4)_2SO_4$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ и NH_4NO_3, смешанными так, чтобы была достигнута типичная концентрация NPK (NP, PK)

Матрица азотных удобрений может быть воспроизведена NH_4NO_3 в концентрации, которую можно определить в подобном азотном удобрении.

Для приготовления градуировочных растворов в эти матрицы могут быть добавлены определяемые компоненты.

Известно, что определение кадмия при помощи аксиальной плазмы значительно зависит от присутствия в образце кальция. Следовательно для определения кадмия с применением аксиальной плазмы при использовании

градуировочного графика должен быть проведен соответствующий подбор матрицы.

Библиография

[1] ISO 5725-1 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 1: General principles and definitions
[Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения)]

Приложение Д.А

(справочное)

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным европейским региональным стандартам

Таблица Д.А.1

Обозначение и наименование ссылочного европейского стандарта	Обозначение и наименование международного стандарта (международного документа) другого года издания	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
EN 1482-1:2007 Удобрения и известковые материалы. Отбор проб и подготовка проб. Часть 1. Отбор проб	—	IDT	ГОСТ EN 1482-1 Удобрения и известковые материалы. Отбор проб и подготовка проб. Часть 1. Отбор проб
EN 1482-2:2007 Удобрения и известковые материалы. Отбор проб и подготовка проб. Часть 2. Подготовка проб	—	IDT	ГОСТ EN 1482-2 Удобрения и известковые материалы. Отбор проб и подготовка проб. Часть 2. Подготовка проб
EN ISO 3696:1995 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний (ИСО 3696:1987)	ISO 3696:1987 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний	—	*

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 52501–2005 (ИСО 3696:1987) «Вода для лабораторного анализа. Технические условия».

Примечание – В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:

IDT – идентичные стандарты.

УДК 631.82:543.34:006.354 МКС 65.080 IDT

Ключевые слова: удобрения, известковые материалы, испытание, определение содержания, кадмий

Руководитель организации-разработчика
И.о. директора
ФГУП «ВНИЦСМВ» Д.О. Скобелев

Руководитель разработки
Начальник отдела 120
ФГУП «ВНИЦСМВ» Н.М. Муратова

Ответственный исполнитель
Инженер отдела 120
ФГУП «ВНИЦСМВ» С.А. Лимонов

gost.e-ecolog.ru