ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ЭКОЛОГИИ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А. А. Соловьянов
"8" июня 1998 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ (ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ) БЕРИЛЛИЯ В ТВЕРДЫХ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ХРОМАЗУРОЛОМ S И БРОМИСТЫМ ЦЕТИЛПИРИДИНИЕМ

ПНД Ф 16.1:2.2:3.19-98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Москва 1998 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику и ФГУ «ФЦАМ МПР России»

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России».

Протокол № 9 заседания НТС от 12.10.2004 г.

Директор  Г.М. Цветков

Разработчик: ВИМС им. Н.М. Федоровского
Адрес: 109017, г. Москва, Старомонетный пр., 31
Телефон: (095) 953-15-37

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1-2002 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.13.03.277/2004 в МВИ внесены изменения (*Протокол № 9 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ МПР России» от 12.10.2004*).

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика предназначена для определения бериллия в горных породах, рудном и нерудном минеральном сырье, продуктах его обогащения и переработки, отвалах, промышленных отходах горнодобывающего, строительного и теплоэнергетического производства; почвах, илах, донных отложениях, золе растений при содержании от 0,5 до 2000 мг/кг.

Методика неприменима при анализе урановых руд и объектов с соотношением содержаний урана к бериллию больше, чем 5:1.

Не рекомендуется использовать данную методику для определения бериллия в интервале содержаний 0,5 - 5 мг/кг для объектов с высоким (более 15%) содержанием оксидов железа и кальция, более 2% оксидов титана, олова, ниобия, тантала, циркония, фосфора.

Прямой фотометрический вариант методики для содержаний бериллия 2 - 2000 мг/кг рассчитан на анализ объектов, содержание оксидов алюминия в которых не превышает 20%.

1 ПРИНЦИП МЕТОДА

Методика определения бериллия основана на реакции образования тройного комплексного соединения Be(II) с хромазуролом S (XAS) и бромистым цетилпиридинием (ЦП) в присутствии желатина в качестве гомогенизирующего агента.

Оптимальная область pH образования комплекса 5,0-5,2. Для образования комплекса достаточен 6-кратный избыток ХАС и 10-кратный избыток ЦП. Закон Бера выполняется при содержании бериллия от 0,1 до 1,3 мкг в объеме 50 $см^3$.

Максимум поглощения комплексного соединения 620 нм.

Высокая чувствительность определения бериллия (0,002 $мкг/см^3$) обусловлена образованием крупной молекулы тройного комплексного соединения Be-ХАС-ЦП с соотношением компонентов: Be:ХАС:ЦП=1:2:5, мало растворимого в воде. Введение в систему 0,5%-ного раствора желатина способствует гомогенизации фотометрируемого раствора и снижает светопоглощение холостого опыта, чем обусловлена строгая дозировка раствора желатина.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичское отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
от 0,5 до 50 вкл.	21	30	60
св. 50 до 100 вкл.	19	27	54
св. 100 до 200 вкл.	14	20	40
св. 200 до 500 вкл.	11	16	32
св. 500 до 1000 вкл.	8	12	24
св. 1000 до 2000 вкл.	7	10	20

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерений, оборудование

- Спектрофотометр любого типа, позволяющий измерить оптическую плотность в области 620 нм.

- Весы лабораторные любого типа, например ВЛР-200, ГОСТ 24104-2001.

- Гири, ГОСТ 7328-2001.

- pH-метр или иономер любого типа со стеклянным электродом.

- Печь муфельная любого типа, позволяющая достигать температуры 700^0С.

- Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$, 2 класса точности, ГОСТ 29227-91.

- Пипетки с одной отметкой вместимостью 5, 10, 20, 50 $см^3$, 2 класса точности, ГОСТ 29169-91.

- Колбы мерные 1-25 (50, 100, 200, 500)-2, ГОСТ 1770-74.

- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25), ГОСТ 1770-74.

- Стаканы В-1-50 (100, 300) ТХС, ГОСТ 25336-82.

- Воронки В-36-80-ХС, ГОСТ 25336-82.
- Тигли платиновые 100-7, ГОСТ 6563-75.
- Тигли стеклоуглеродные СУ-2000.
- Хроматографические колонки.

Колонки представляют собой трубки диаметром 10-11 мм, снабженные стеклянным краном в нижней части и расширяющейся верхней частью, общей высотой 200-210 мм, высотой расширяющейся части 40-45 мм и диаметром ее 20-40 мм.

- Стандартные образцы состава (ГСО) с аттестованным содержанием бериллия от 0,5 до 2000 мг/кг, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (табл.1).

- Стандартные образцы состава раствора (ГСОР) бериллия с погрешностью аттестованного значения не более 1% при p=0,95. Массовая концентрация бериллия в ГСОР должна быть не менее 0,5 мг/см^3 и не более 2 мг/см^3.

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

3.2 Реактивы и материалы

- Азотная кислота, ГОСТ 4461-77.
- Серная кислота, ГОСТ 4204-77.
- Соляная кислота, ГОСТ 3118-77.
- Фтористоводородная кислота, ГОСТ 10484-78.
- Кремниевая кислота, ГОСТ 4214-78.
- Аммиак водный, ГОСТ 3760-79.

- Аммоний лимоннокислый трехзамещенный.
- Алюминий хлористый, ГОСТ 3759-75.
- Натрий пиросернокислый .
- Калий-натрий виннокислый, 4-водный (сегнетова соль), ГОСТ 5845-79.
- Натрий уксуснокислый, ГОСТ 199-78.
- Трилон Б, ГОСТ 10652-73.
- Хромазурол S, ТУ 6-09-05-1175.
- N-цетилпиридиний бромистый, ТУ 6-09-70.
- Дистиллированная вода, ГОСТ 6709-72.
- Желатин пищевой, ГОСТ 11293-89.
- Натрий углекислый (безводный), ГОСТ 83-79.
- Фильтры обеззоленные, "белая лента", диаметром 9 см, ТУ 6-09-1678-86.
- Бумага универсальная для определения pH, ТУ 6-09-1181-76.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже ч.д.а.

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

4.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

4.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

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

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

Температура окружающего воздуха	(20±5)°С;
Относительная влажность	не более 80% при t=25°С;
Атмосферное давление	(84-106) кПа;
Частота переменного тока	(50±1) Гц;
Напряжение в сети	(220±22) В.

7 ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб почвы проводят в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83; ГОСТ 17.4.4.02 -84 и ГОСТ 28168-89, донных отложений по ГОСТ 17.1.5.01-80.

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

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

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

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора к работе

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

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Азотная кислота, разбавленная 1:1.

Смешивают равные объемы азотной кислоты и дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.2 Серная кислота, разбавленная 1:1.

К объему дистиллированной воды прибавляют равный объем серной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.3 Соляная кислота, разбавленная 1:1.

К объему дистиллированной воды прибавляют равный объем соляной кислоты.

8.2.4 Соляная кислота, разбавленная 1:10.

К 100 $см^3$ дистиллированной воды прибавляют 10 $см^3$ соляной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.5 Аммиак, разбавленный 1:1.

Смешивают равные объемы дистиллированной воды и аммиака. Срок хранения не ограничен.

8.2.6 Аммиак, разбавленный 1:10.

К 100 $см^3$ дистиллированной воды прибавляют 10 $см^3$ аммиака. Срок хранения не ограничен.

8.2.7 Аммоний лимоннокислый трехзамещенный, 1%-ный раствор.

1 г соли растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

8.2.8 Калий-натрий виннокислый, 40%-ный раствор.

40 г соли растворяют в 60 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.9 Натрий уксуснокислый, раствор с концентрацией 2 моль/дм^3.

136 г $NaCH_3COO \times 3H_2O$ растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.10 Трилон Б, раствор с концентрацией 2 моль/дм^3.

37 г трилона Б растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды, при необходимости фильтруют. Срок хранения не ограничен.

8.2.11 Хромазурол S, 0,04% водноэтанольный раствор.

Навеску реагента хромазурола S, массой 0,250 г растворяют в 50-70 $см^3$ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу емкостью 250 $см^3$, добавляют 125 $см^3$ этилового спирта, 1,5 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной (1:1) и сразу же 0,25 г мочевины. Полученный раствор разбавляют до метки водой и перемешивают. 100 $см^3$ полученного 0,1% раствора переносят в мерную колбу на 250 $см^3$, добавляют 73 $см^3$ этилового спирта и разбавляют до метки водой. Срок хранения не ограничен.

8.2.12 N-цетилпиридиний бромистый, 0,04%-ный раствор.

0,04 г N-цетилпиридиния бромистого растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен. Раствор должен быть прозрачным. При выпадении кристаллов раствор нагревают до их растворения.

8.2.13 Желатин пищевой, 0,5%-ный свежеприготовленный раствор.

0,5 г желатина растворяют в 100 $см^3$ горячей дистиллированной воды. Срок хранения 2 дня.

8.2.14 Раствор алюминия, содержащий 5 мг/см^3 Al.

Навеску препарата $AlCl_3.6H_2O$, равную 4,46 г растворяют в воде с добавлением нескольких капель концентрированной соляной кислоты при нагревании. Полученный раствор переводят в мерную колбу на 100 $см^3$, разбавляют водой до метки и перемешивают. Срок хранения неограничен (раствор должен быть прозрачным).

8.2.15 Силикагель.

Кремниевую кислоту растирают в фарфоровой ступке, раздавливая комочки (почти до пудрообразного состояния), помещают в стакан емкостью 300 $см^3$, заливают холодной водой (слоем высотой 12-13 см) и хорошо перемешивают. После отстаивания в течение 7-10 минут верхний слой (муть) сливают декантацией. Эту операцию повторяют 2-3 раза. Затем к добавляемой воде приливают несколько капель концентрированного раствора аммиака, перемешивают и, после отстаивания в течение 10 минут, сливают верхний слой декантацией. Снова заливают водой, к которой добавлено 2-3 $см^3$ раствора уксуснокислого натрия с концентрацией 2 моль/$дм^3$, перемешивают и, после отстаивания в течение 10 минут фильтруют через воронку Бюхнера. Промывают водой 2-3 раза и сушат на воздухе на фильтровальной бумаге. Хранят в закрытой склянке. Срок хранения не ограничен.

8.2.16 Натрий углекислый (безводный), с концентрацией 0,5 моль/дм.

53 г Na_2CO_3 растворяют при слабом нагревании в 1 $дм^3$ дистиллированной воды. При необходимости фильтруют. Срок хранения не ограничен.

8.2.17 Заполнение хроматографической колонки силикагелем.

В нижнюю часть колонки помещают небольшой кусочек стекловаты, предварительно прокаленной или обработанной концентрированной серной кислотой при нагревании до паров серной кислоты (чтобы удалить органическое вещество) с последующим промыванием водой и высушиванием.

Колонку заполняют 0,5 г приготовленного силикагеля, предварительно взмучивая его в воде и перенося вместе с водой в колонку. Высота слоя после заполнения силикагелем 25-30 мм.

8.3 Приготовление градуировочных растворов

8.3.1 Приготовление рабочего раствора А с концентрацией бериллия 0,1 мг/см^3.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСОР бериллия с концентрацией 1,0 мг/см^3. Отбирают пипеткой 5,0 см^3 раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, прибавляют несколько капель соляной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Срок хранения 3-4 месяца (раствор должен быть прозрачным).

8.3.2 Приготовление рабочего раствора Б с концентрацией бериллия 0,01 мг/см^3.

В мерную колбу на 100 см^3 отбирают пипеткой 10 см^3 раствора А, добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения раствора 2-3 недели (раствор должен быть прозрачным).

8.3.3 Приготовление рабочего раствора В с концентрацией бериллия 0,001 мг/см^3.

В мерную колбу на 100 см^3 отбирают пипеткой 10 см^3 раствора Б, добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Готовят в день применения.

8.3.4 Приготовление рабочего раствора Г с концентрацией бериллия 0,0002 мг/см^3.

В мерную колбу на 100 см^3 отбирают пипеткой 20 см^3 раствора В, добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Готовят в день применения.

8.3.5 Приготовление рабочего раствора Д с концентрацией бериллия 0,0001 мг/см^3.

В мерную колбу на 100 см^3 отбирают пипеткой 50 см^3 раствора Г, прибавляют несколько капель соляной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Раствор готовят в день применения.

8.4 Построение градуировочного графика

При содержании бериллия в пробе 0,5 мг/кг и выше.

В стаканы на 50 см^3 отбирают 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 стандартного раствора Г, содержащего 0,2 мкг/см^3 Be, 20-25 см^3 воды, необходимый объем фонового раствора алюминия, соответствующий содержанию алюминия в аликвотной части. Затем прибавляют раствор трилона Б (с концентрацией 0,2 моль/дм^3) в количестве, необходимом для связывания введенного количества алюминия плюс 1 см^3 избытка (на каждые 2 мг Al_2O_3, содержащегося в аликвотной части раствора требуется 1 см^3 трилона Б), устанавливают pH 4,5-5,0 по pH-метру с добавлением аммиака (1:10) или соляной кислоты (1:10). Электроды pH-метра обмывают водой, накрывают стакан стеклом и нагревают раствор до кипения.

К охлажденному раствору приливают 0,5 $см^3$ 1%-ного раствора лимоннокислого аммония, 1,5 $см^3$ 0,04%-ного ХАЅ и 2 $см^3$ 0,04%-ного ЦП, устанавливают pH 5,0-5,1 добавлением 1-2 капель ацетата натрия (с концентрацией 2 моль/$дм^3$) . Полученный раствор переносят в мерную колбу на 50 $см^3$, доливают до метки водой, перемешивают и через 40-45 минут измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при 620 нм в кювете с L = 3,0 см относительно воды.

При содержании бериллия в пробе 0,2-0,5 мг/кг.

В стакан на 50 $см^3$ отбирают 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 $см^3$ стандартного раствора Д, содержащего 0,1 мкг/$см^3$ бериллия, 15 $см^3$ воды, 3,0 $см^3$ трилона Б (с концентрацией 0,2 моль/$дм^3$) и нейтрализуют по pH-метру до pH 4,5-5,0. Электроды обмывают водой, накрывают стакан стеклом и нагревают раствор до кипения. К охлажденному раствору приливают 1 $см^3$ 0,5% раствора желатина, 0,5 $см^3$ 0,04%-ного ХАЅ, 1,0 $см^3$ 0,04% ЦП, затем по каплям раствор ацетата натрия (с концентрацией 2 моль/$дм^3$) до pH 5,2[1].

Полученные растворы переносят в мерные колбы на 25 $см^3$, доливают до метки водой, перемешивают и через 30 минут измеряют оптическую плотность при 620 нм в кювете с L = 5,0 см относительно воды.

В обоих случаях строят градуировочный график в координатах оптическая плотность - концентрация бериллия в растворе, мкг/$см^3$.

[1] *Лимоннокислый аммоний в этом случае не вводят.*

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее трех образцов, отвечающих по содержанию определяемого компонента приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

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

$$| X - C | \le 1{,}96 \cdot C \cdot 0{,}01 \cdot \sigma_{R_л},$$

где *X – результат контрольного измерений массовой концентрации* бериллия в образце для градуировки;

C – аттестованное значение массовой концентрации бериллия в образце для градуировки;

$\sigma_{R_л}$ – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_л} = 0{,}84 \cdot \sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

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

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9 УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В условиях образования комплекса бериллия с ХАЗ и ЦП аналогичные комплексы образует большинство сопутствующих элементов, даже таких как кальций и магний. Для устранения их влияния используют раствор трилона Б с концентрацией 0,2 моль/дм^3, который при pH 4,5-5,0 и кипячении раствора образует устойчивые комплексные соединения, не мешающие комплексообразованию Be(II) с ХАЗ и ЦП. Введением в анализируемый раствор до 7 см^3 трилона Б с концентрацией 0,2 моль/дм^3 можно замаскировать до 10 мг Al. Мешающее влияние до 20 мкг U(IV) устраняют добавлением 0,5 см^3 1%-ного раствора лимоннокислого аммония. В условиях фотометрического определения бериллия с ХАЗ и ЦП не мешают ионы породообразующих элементов и цветных металлов, а также 1000 мкг TiO_2, 500 мкг Zr(IV), Bi(III), Sn(IV), 50 мкг Nb_2O_5, Mo(VI), W(VI), U(V), 40 мкг Th, 20 мкг U(VI).

Высокая чувствительность и селективность реакции позволяют определять от 2 мг/кг бериллия в различных объектах без предварительного его отделения и концентрирования.

При содержании бериллия в интервале 0,2 - 2 мг/кг необходимо отделение бериллия от большинства сопутствующих компонентов, прежде всего алюминия. Это обеспечивается сорбционным концентрированием бериллия на силикагеле из растворов, содержащих комплексонаты и тартраты большинства сопутствующих элементов.

Сорбция бериллия из растворов, содержащих 10-12 $см^3$ раствора трилона Б с концентрацией 0,2 моль/$дм^3$ и 2,5 $см^3$ 40%-ного раствора сегнетовой соли в объеме 100-150 $см^3$, количественна при скорости пропускания раствора не более 2,5 $см^3$/мин при pH 5,5-8,0. Емкость применяемого сорбента по бериллию в динамическом режиме составляет не менее 50 мкг/г сорбента, что позволяет работать с навеской сорбента 0,5 г в указанных условиях.

В условиях сорбции бериллия сорбируются также ионы тория, титана (IV), циркония (IV), олова (IV), урана (VI), которые легко десорбируются с сорбента при промывании его даже раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$. Промыванием колонки перед элюированием бериллия раствором карбоната натрия с концентрацией 0,5 моль/$дм^3$ при pH 8,0 можно предварительно удалить с нее до 400 мкг сорбированного U (VI) и только после этого элюировать бериллий 5 $см^3$ соляной кислоты (1:1) и водой до нейтральной реакции. При отсутствии в пробах перечисленных выше элементов операцию их устранения в ходе анализа можно опустить. Другие сорбирующиеся ионы не мешают проведению реакции при их содержаниях, указанных выше.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Разложение навески пробы

Навеску пробы, в зависимости от предполагаемого содержания (см. табл. 2) помещают в платиновый или стеклоуглеродный тигель и прокаливают в муфельной печи при 450-500^0 С в течение 30-40 минут, смачивают водой, приливают 10-15 см^3 фтористоводородной кислоты, 4-5 капель серной кислоты (1:1) и упаривают до начала выделения паров серной кислоты. Обмывают стенки тигля водой, прибавляют 5 см^3 фтористоводородной кислоты и упаривают досуха. Остаток сплавляют с 3-4 г пиросернокислого натрия.

Величина навески зависит от предполагаемого содержания бериллия и приведена в таблице 2.

Таблица 2

Содержание бериллия, С, мг/кг	Навеска, г	Объем раствора, см^3	Аликвотная часть, необходимая для анализа, см^3
С отделением бериллия на колонке			
0,2 - 0,5	1,0	100	50
0,5 - 1	1,0	100	40
1- 2	1,0	100	20
Без отделения бериллия			
2 -10	0,5	100	20 -10
10 -100	0,2	100	5
100 -500	0,1	200	5 - 2
500 - 2000	0,1	500	2

Плав растворяют, добавляя 10 см^3 соляной кислоты и воду при нагревании, переносят в стакан на 100-300 см^3 (в зависимости от навески пробы), разбавляют водой до 50-70 см^3 и кипятят до полного растворения солей.

Полученный раствор переносят в мерную колбу на 100-500 $см^3$. разбавляют до метки водой и перемешивают. При наличии нерастворимого остатка его отфильтровывают через фильтр "белая лента", переносят в платиновый тигель, прокаливают фильтр с осадком в муфельной печи и остаток сплавляют с небольшим количеством пиросернокислого натрия. Плав выщелачивают водой с добавлением 1-2 $см^3$ соляной кислоты и присоединяют к основному раствору.

10.2 Определение бериллия при содержании бериллия выше 2 мг/кг

Аликвотную часть полученного раствора, содержащую 0,2-1,5 мкг бериллия, помещают в стакан емкостью 50 $см^3$, приливают пипеткой 3-7 $см^3$ раствора трилона Б с концентрацией 0,2 $моль/дм^3$ (объем трилона Б вводят из расчета 1 $см^3$ трилона Б на 2 мг Al_2O_3 + 1 $см^3$ избытка). Например, при содержании в горных породах 20% Al_2O_3 и определении 2 мг/кг Be при использовании навески 0,5 г и аликвотной части 10 $см^3$, добавляют 5+1 $см^3$ раствора трилона Б с концентрацией 0,2 $моль/дм^3$, чтобы связать 10 мг Al.

Далее приливают 10-15 $см^3$ воды и устанавливают на pH-метре значение pH полученного раствора около 4,5-5,0 добавлением раствора аммиака (1:10) при перемешивании. Полученный раствор накрывают часовым стеклом и нагревают до начала закипания. Охлаждают до комнатной температуры, приливают пипеткой 2 $см^3$ 0,5% раствора желатина, 0,5 $см^3$ 1% раствора лимоннокислого аммония, 1,5 $см^3$ 0,04% XAS и 2 $см^3$ 0,04% раствора ЦП, устанавливают pH 5,0-5,1 добавлением 1-2 капель раствора ацетата натрия с концентрацией 2 $моль/дм^3$. Полученный раствор переносят в мерную колбу на 50 $см^3$,

разбавляют до метки водой, перемешивают и через 40-45 минут измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при 620 нм в кювете с L=3,0 см относительно воды.

10.3 Определение бериллия при содержании бериллия ниже 2 мг/кг (с отделением на силикагеле)

Аликвотную часть раствора, полученного после разложения, отбирают в стакан на 300 $см^3$ в соответствии с предполагаемым содержанием бериллия, согласно таблице 3.

Добавляют пипеткой необходимый объем раствора трилона Б с концентрацией 0,2 моль/$дм^3$, 2,5 $см^3$ 40% раствора сегнетовой соли, разбавляют до необходимого объема водой (табл.3) и устанавливают на pH-метре pH 7,5-8,0 добавлением раствора аммиака сначала концентрированного, затем - разбавленного (1:10). Прозрачный раствор[2] пропускают через подготовленную колонку, заполненную 0,5 г силикагеля, предварительно обработанную водой с pH 8-9. Скорость пропускания раствора не должна превышать 2,5 $см^3$/мин.

После пропускания всего раствора стакан обмывают 5-10 $см^3$ воды с pH 8-9 и промывают им колонку.

Для элюирования бериллия промывают колонку 5 $см^3$ соляной кислоты (1:1), отобранной пипеткой, собирают элюат в стакан на 50 $см^3$. Колонку отмывают водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге, объединяют элюат и промывные воды и упаривают до 0,5-1 $см^3$.

---

[2] *При наличии нерастворимого остатка раствор предварительно фильтруют через фильтр "белая лента".*

Стенки стакана обмывают водой, приливают 2 $см^3$ раствора трилона Б с концентрацией 0,2 моль/ $дм^3$, устанавливают pH 4,5-5,0, накрывают часовым стеклом и нагревают раствор до кипения. К охлажденному раствору добавляют 0,5 $см^3$ 1%-ного раствора лимоннокислого аммония и все реактивы, необходимые для образования окрашенного комплекса, как указано при определении содержаний Be по п. 10.2.

Таблица 3

Содержание бериллия, С, мг/кг	Аликвотная часть, необходимая для анализа, $см^3$	Объем раствора трилона Б с концентрацией 0,2 моль/ $дм^3$, $см^3$	Общий объем раствора до пропускания через колонку, $см^3$
0,2 - 0,5	50	12	200
0,5 - 1	40	10	150-170
1 - 2	20	5	100

10.4 Определение бериллия при содержании бериллия 0,2-0,5 мг/кг

К упаренному до 0,5-1 (по п.10.3) раствору добавляют 3 $см^3$ трилона Б с концентрацией 0,2 моль/$дм^3$ и после нейтрализации до pH 4,5-5,0, нагревания, кипения и охлаждения добавляют 0,5 $см^3$ 1%-ого лимоннокислого аммония, 1,0 $см^3$ 0,5%-ного желатина, 0,5 $см^3$ 0,04%-ного ХАS, 1,0 $см^3$ 0,04%-ного ЦП и устанавливают pH 5,2 добавлением по каплям ацетата натрия с концентрацией 2 моль/$дм^3$. Полученный раствор переносят в мерную колбу на 25 $см^3$, разбавляют до метки водой, перемешивают и через 30 минут измеряют оптическую плотность в кювете с L=5,0 см при 620 нм относительно воды.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание бериллия (C_{Be}, мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$C_{Be} = \frac{0{,}2 \times V_{Be} \times V_{нав}}{V_{ал} \times m_{нав}}$$, где

0,2 - концентрация стандартного раствора бериллия, соответствующая содержанию бериллия в аликвотной части анализируемой пробы, мкг/см^3;

V_{Be} - объем стандартного раствора бериллия, соответствующий содержанию бериллия в аликвотной части анализируемой пробы, см^3;

$V_{ал}$ - объем аликвотной части раствора, взятой для анализа, см^3;

$V_{нав}$- объем анализируемого раствора, в который была переведена навеска анализируемой пробы после вскрытия, см^3;

$m_{нав}$- величина навески анализируемой пробы, г.

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерения, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

Таблица 4

Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,5 до 50 вкл.	84
св. 50 до 100 вкл.	76
св. 100 до 200 вкл.	56
св. 200 до 500 вкл.	45
св. 500 до 1000 вкл.	34
св. 1000 до 2000 вкл.	28

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$X \pm \Delta$, мг/кг, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X$. Значение δ приведено в таблице 1. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности.

Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

X – результат измерения, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода варьирования навески

Образцами для контроля являются рабочие пробы твердых сыпучих материалов.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | X' - X |$$

где X' – результат измерения массовой доли (валового содержания) бериллия в исходной (рабочей) пробе твердых сыпучих материалов;

X – результат измерения массовой доли (валового содержания) бериллия в рабочей пробе твердых сыпучих материалов, полученной путем варьирования навески.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2},$$

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - установленные в лаборатории при реализации методики значения характеристики погрешности результатов измерений массовой доли бериллия в исходной (рабочей) пробе твердых сыпучих материалов и в рабочей пробе твердых сыпучих материалов, полученной путем варьирования навески, соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84\ \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия

$$K_к \leq K \qquad (1)$$

При невыполнении условия (1) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_0 - C |$$

где C_0 – результат анализа массовой концентрации бериллия в образце для контроля;

С – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0,84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия

$$K_к \leq K \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР		«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE	
620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, лаб. 224	Факс: (343) 350-21-17 Телефон: (343) 350-22-95 E-mail: metod224@uniim.ru	Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia	Fax: (343) 350-21-17 Phone: (343) 350-22-95 E-mail: metod224@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.13.03.277 / 2004
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой доли (валового содержания) бериллия в твердых сыпучих материалах фотометрическим методом с хромазуролом S и бромистым цетилпиридинием,*
разработанная *Всероссийским научно-исследовательским институтом минерального сырья им. Н.Ф.Федоровского (ВИМС, г. Москва),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*

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

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %
от 0.5 до 50 вкл.	21	30	60
св. 50 до 100 вкл.	19	27	54
св. 100 до 200 вкл.	14	20	40
св. 200 до 500 вкл.	11	16	32
св. 500 до 1000 вкл.	8	12	24
св. 1000 до 2000 вкл.	7	10	20

2. Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0.5 до 50 вкл.	84
св. 50 до 100 вкл.	76
св. 100 до 200 вкл.	56
св. 200 до 500 вкл.	45
св. 500 до 1000 вкл.	34
св. 1000 до 2000 вкл.	28

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства 30.06.2004 г.

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский

gost.e-ecolog.ru