ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

# Методика выполнения измерений массовой доли водорастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом

**РД 52.18.286-91**

Москва 1991

gost.e-ecolog.ru

УДК 631.42.05:543.42.062:661.83/85 Группа Т 58

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

# Методика выполнений измерений массовой доли водорастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом

РД 52.18.286-91

ОКСТУ 0017

Дата введения 01.04.91

Настоящие методические указания устанавливают порядок выполнения измерений массовой доли водорастворимых форм тяжелых металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы и предназначены для использования в лабораториях Общегосударственной службы наблюдения и контроля загрязнения природной среды и научно-исследовательских учреждениях Государственного комитета СССР по гидрометеорологии.

Оптимальный диапазон определяемых атомно-абсорбционным анализом концентраций металлов при атомизации распылением раствора в пламя:

| | | |
|---|---|---|
| медь | - | 0,2 - 5,0 мкг/мл; |
| свинец | - | I,0-20,0 мкг/мл; |
| цинк" | - | 0,05-I,00 мгк/мл; |
| никель | - | 0,3-5,0 мкг/мл; |
| кадмий | - | 0,05-2,00 мкг/мл; |
| кобальт | - | 0,5-5,0 мкг/мл; |
| хром | - | 0,5-I0,0 мкг/мл; |
| марганец | - | 0,I-3,0 мкг/мл. |

Термины, использованные в настоящих методических указаниях и пояснения к ним, приведены в приложении.

## I. СУЩНОСТЬ МЕТОДА АНАЛИЗА

I.I. Сущность метода анализа заключается в обработке проб почвы при комнатной температуре бидистиллированной водой и определении в полученном растворе водорастворимых соединений металлов атомно-абсорбционным анализом.

I.2. Метод атомно-абсорбционного анализа основан на свойстве атомов металлов поглощать в основном состоянии свет определенных длин волн, который они испускают в возбужденном состоянии. Необходимую для поглощения резонансную линию чаще всего получают от лампы с полым катодом, изготовленным из определяемого элемента.

В атомно-абсорбционной спектроскопии, так же как и в молекулярной, действует закон Ламберта -Бугера-Бера:

$$A = k \cdot C, \qquad (I)$$

где А - величина, характеризующая поглощение света (оптическая плотность, абсорбция), мБ или %;

$k$ - коэффициент поглощения;

С - концентрация определяемого элемента, мкг/мл.

Величина поглощения света пропорциональна содержанию определяемых элементов, на чем и основано их количественное определение.

I.3. Блок-схема атомно-абсорбционного спектрофотометра приведена на черт.I.

Анализируемый раствор 9 в виде аэрозоля из распылителя 8 вводят в пламя горелки 3 (пламя ацетилен-воздух, температура от 2000 до 3000 °С). В пламени происходит испарение растворителя, плавление и испарение пробы почвы, термическая диссоциация молекул и образование свободных атомов, которые могут поглощать излучение внешнего источника света 2.

Световой поток от лампы проходит через пламя горелки 3 и монохроматор 4. Монохроматор выделяет узкую спектральную линию (обычно 0,2-2,0 нм), в которой находится измеряемая спектральная линия определяемого элемента. Атомы исследуемого элемента поглощают световой поток лампы. Выходящий световой поток с помощью фотоумножителя 5 превращается в электрический сигнал и после усилителя 6 регистрируется гальванометром 7.

I.4. Оптимизация аппаратурных условий атомно-абсорбционного анализа

I.4.I. Оптимизации подлежат:

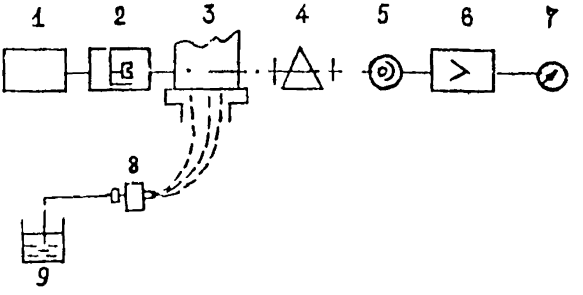
ток лампы;

рабочая высота пламени;

соотношение горючего газа и окислителя;

ширина спектральной щели.

Блок-схема атомно-абсорбционного спектрофотометра




1 - источник питания; 2 - лампа с полым катодом; 3 - пламя (зона атомизации); 4 - монохроматор; 5 - фотоумножитель; 6 - усилитель; 7 - гальванометр; 8 - распылитель; 9 - анализируемый раствор.

Черт.I

I.4.I.I. При увеличении тока лампы (но не более максимального) улучшается воспроизводимость, но уменьшается время жизни лампы, особенно для легколетучих элементов. Поэтому высокие токи лампы следует применять при очень низких концентрациях вблизи предела обнаружения, вызывающего абсорбцию, эквивалентную двойной флуктуации фона.

I.4.I.2. Оптимальная высота пламени для воздушно-ацетиленового пламени 5-I3 мм.

I.4.I.3. Соотношение горючее/окислитель влияет на окислительно-восстановительные свойства пламени, на его собственное поглощение и эмиссию. Легкоатомизирующиеся элементы (медь, свинец, цинк, никель, кадмий, кобальт, марганец) определяются в окислительном воздушно-ацетиленовом пламени, которое обычно более прозрачно, характеризуется меньшими шумами и более высокой температурой. Хром определяется в восстановительном воздушно-ацетиленовом пламени. Оптимальное давление и расход окислителя и восстановителя зависят от конструкции распылителя и обычно указаны фирмой - изготовителем прибора.

I.4.I.4. Спектральная ширина щели составляет 0,I-2,0 нм. Как правило, используют максимальную спектральную ширину щели, при которой меньше дрейф установленной длины волны и в спектральный интервал не попадают посторонние линии. При наличии в спектре источника линий, близких к резонансной, следует работать с малой спектральной шириной щели. Так, для меди рекомендуемая ширина спектральной щели - 0,7 нм, для цинка - 0,7-2,0 нм, для никеля - 0,I-0,2 нм.

## I.5. Методы устранения мешающих влияний при атомно-абсорбционном анализе

I.5.I. Атомно-абсорбционный анализ позволяет с хорошей

селективностью определять медь, свинец, цинк, никель, кадмий, кобальт, хром, марганец, однако он не свободен от мешающих влияний.

I.5.2. Во избежание различного светопоглощения, которое может исказить результаты определения металлов, в рабочие растворы следует добавлять 2-3 капли концентрированной азотной кислоты.

I.5.3. Неспецифическое поглощение и рассеяние света могут вызвать растворенные соли при их большом содержании (свыше 5000 мкг/мл). Это явление обычно наблюдается при определении металлов, у которых длина аналитической резонансной линии менее 300 нм. Устранить его можно разбавлением раствора, если позволяет концентрация измеряемого элемента, или использованием корректировки фона.

Если используемый спектрофотометр не позволяет осуществить корректировку фона, необходимо оптическую плотность (абсорбцию) уменьшить на величину фона, измеренного на близкой к аналитической не резонансной спектральной линии.

Аналитические длины волн при определении исследуемых элементов приведены в табл.I

Таблица I

| Металл | Аналитическая длина волны, нм |
|---|---|
| Кадмий | 228,3 |
| Кобальт | 240,7 |
| Медь | 324,7 |
| Марганец | 279,5 |
| Никель | 232,0 |
| Свинец | 283,3 |
| Хром | 359,9 |
| Цинк | 213,9 |

## 2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

2.1. Средства измерений

2.1.1. Весы аналитические типа ВДР-200 г - по ГОСТ 224104.

2.1.2. Атомно-абсорбционный спектрофотометр типа СТЭ-1Р (производство СССР), ААС-1 или ААС-3 (производство ГДР), Хитачи-3Э (производство Японии) или другие.

2.1.3. Колбы мерные вместимостью 1000 мл - по ГОСТ 1770- 6 шт.

2.1.4. Пипетки калиброванные с делениями - по ГОСТ 20292 -

вместимостью 1 мл - 10 шт ;

вместимостью 2 мл - 10 шт;

вместимостью 5 мл - 10 шт;

вместимостью 10 мл- 10 шт.

2.1.5. Пробирки градуированные вместимостью 20 мл - по ГОСТ 10515 - 50 шт.

2.1.6. Цилиндры мерные вместимостью 250 мл - по ГОСТ 1770 - - 2 шт.

2.2. Оборудование, материалы

2.2.1, Шкаф сушильный лабораторный типа СНОЛ-2,5·2,5·2,5/2И--МО1 - по ТУ 16-531-099- - 1 шт.

2.2.2. Аквадистиллятор типа ДЭ-4-2 д.АО.000.736 ПС - по ТУ 61-1-72 - 1 шт.

2.2.3. Аппарат для бидистилляции воды типа БД-2 - по ТУ 25-11-1102 - - 1 шт.

2.2.4. Ступки с пестиком - по ГОСТ 9147 - - 3 шт.

2.2.5. Фильтры обеззоленные с "белой лентой" - по ТУ 6-09-1678 - 1000 шт.

2.2.6. Колбы конические плоскодонные вместимостью 250 мл - по ГОСТ 10394 - -40 шт.

2.2.7. Стеклянные воронки диаметром 60-80 мм - по ГОСТ 23932 - - 50 шт.

2.2.8. Стаканчики для взвешивания (бюксы) - по ГОСТ 25336 - 20 шт.

2.2.9. Эксикатор - по ГОСТ 25932 - 2 шт.

2.2.10. Сита капроновые (хозяйственные) с диаметром отверстий 1 мм - 2 шт.

2.3. Реактивы

2.3.1. Магний хлорнокислый (ангидрон) - по ТУ 6-09-3880

2.3.2. Государственные стандартные образцы состава растворов солей металлов (ГСОРМ), используемые в анализе, приведены в табл.2.

Таблица 2

| ГСОРМ* | Номер госреестра мер и измерительных приборов СССР | Набор металлов в составе солей ГСОРМ | Концентрация металлов в составе солей ГСОРМ, мг/мл |
|---|---|---|---|
| I6 | 3399-86 | Кадмий, барий, бериллий, германий, вольфрам, цирконий | 0,I |
| I7 | 3400-86 | Свинец, никель, медь, марганец, кобальт, литий, стронций | 0,5 |
| I8 | 3401-86 | Хром, мышьяк, бор, ванадий | 0,5 |
| I9 | 3402-86 | Цинк, магний Алюминий, кальций, железо | 2,5<br>5,0 |

* Растворы ГСОРМ находятся в запаянных ампулах вместимостью 6 мл (ГСОРМ-I6, ГСОРМ-I7, ГСОРМ-I8) и I2 мл (ГСОРМ-I9).

Можно использовать другие ГСОРМ и с необходимым набором солей металлов.

2.3.3. Вода дистиллированная - по ГОСТ 6709

2.3.4. Вода бидистиллированная

2.3.5. Ацетилен - по ГОСТ 17433

## 3. ОТБОР ПРОБ

3.1. Метод отбора проб почвы зависит от целей исследования. В целях контроля загрязнения почв металлами отбор проб почв следует производить в соответствии с:

ГОСТ 17.4.3.01;

"Методическими рекомендациями по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами" - М.: Гидрометеоиздат, 1981. - С.9-33;

"Временными методическими рекомендациями по контролю загрязнения почв" - М.: Гидрометеоиздат, 1983. - С.82-84.

3.2. При отборе проб почвы должна быть определена протяженность и топография зон загрязнения, которая зависит от розы ветров по сезонам года, скорости и продолжительности ветров, периода выпадения осадков.

3.3. Участки для отбора проб почвы должны хорошо отражать структуру района исследования: почвенного покрова, материнской породы, рельефа, геологии и гидрологии.

3.4. Объединенные пробы почвы, отобранные с участков должны быть представительными. Площадки для отбора проб почвы должны быть размером 100 х 100 м или 100 х 200 м, и объединенные пробы почвы должны составляться из единичных проб почвы, отобранных по методу конверта (четыре точки в углах площадки и одна в центре). Вокруг каждой из пяти точек делается еще по четыре прикопки.

3.5. Пробы почвы на целине необходимо отбирать на глубину 0-5 см, на пашне - 0-20 см (или на глубину пахотного горизонта).

3.6. Необходимым условием при отборе проб почвы является предохранение их от вторичных загрязнений на всех этапах подготовки.

3.7. Инструменты для отбора проб почвы должны быть из прочной пластмассы.

Можно применять инвентарь из любой стали, предварительно тщательно очистив его от ржавчины. Слой почвы, который соприкасается с металлами, следует удалить острым ножом из пластмассы.

3.8. При отборе проб почвы не следует использовать оцинкованные ведра, медные изделия, эмалированные тазы, окрашенные инструменты.

3.9. Отобранные пробы почвы необходимо зарегистрировать в журнале и пронумеровать, заполнив сопроводительный талон по ГОСТ 17.4.4.02 , приложение 3.

3.10. В качестве упаковочного материала для транспортировки и хранения отобранных проб почвы можно применять мешочки из хлопчатобумажной плотной ткани. На мешочке должны быть шнуры для завязки и пришитая полоска ткани, на которой пишут те же сведения, что и на сопроводительном талоне.

3.11. При дальнейшей обработке, транспортировке и хранении пробы почвы не должны подвергаться воздействию атмосферных осадков и других источников вторичного загрязнения.

## 4. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

### 4.1. Подготовка проб почвы и раствора к анализу

4.1.1. Из воздушно-сухой объединенной пробы почвы, поступив-

ней в лабораторию, тщательно удалить корни, другие инородные частицы и взять методом квартования пробу почвы массой 0,2 кг.

4.1.2. Отобранную пробу почвы следует перетереть в большой фарфоровой ступке и просеять через капроновое сито с диаметром отверстий 1 мм. Непросеянные комочки почвы растереть и снова просеять. Из полученной пробы почвы следует взять навески на анализ.

4.1.3. Для приготовления раствора одномолярной азотной кислоты в коническую термостойкую колбу вместимостью 1000 мл цилиндром вместимостью 1000 мл отобрать 938 мл бидистиллированной воды.

Цилиндром вместимостью 100 мл следует отобрать 62 мл азотной кислоты (удельный вес 1,42 г/мл) и влести ее в бидистиллированную воду, осторожно помешивая раствор стеклянной палочкой. Полученный раствор следует охладить до комнатной температуры.

Приготовление раствора необходимо проводить в вытяжном шкафу.

4.2. Требования к используемой посуде

4.2.1. Для проведения анализа следует применять исключительно стеклянную или пластмассовую (полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую) посуду.

4.2.2. Посуду, используемую для анализов и хранения растворов необходимо промыть моющим веществом (сода, стиральный порошок), промыть водопроводной водой, вымочить в течение 24 ч в разбавленной азотной кислоте (кислота : вода = 1 : 5), тщательно промыть водопроводной водой и ополоснуть дистиллированной водой.

4.3. Определение гигроскопической воды в пробах почвы

4.3.1. С целью пересчета воздушно-сухой пробы почвы на абсолютно-сухую следует провести определение гигроскопической

воды в пробах почвы.

4.3.2. Массу абсолютно-сухой пробы почвы следует рассчитывать по формуле

$$\Delta P_{сух.} = \Delta P_{возд.-сух.} \cdot K, \qquad (2)$$

где $\Delta P_{сух.}$ - масса абсолютно-сухой пробы почвы, г;

$\Delta P_{возд.-сух.}$ - масса воздушно-сухой пробы почвы, г;

$K$ - коэффициент пересчета.

4.3.3. Для определения массы воздушно-сухой пробы почвы в сухие стаканчики (бюксы) с притертыми крышками следует взять не менее трех навесок воздушно-сухой почвы на аналитических весах (около 1,00 г с точностью 0,01 г). Сначала необходимо взвесить пустую бюксу и записать ее массу ($P_0$), затем взвесить эту же бюксу с навеской пробы почвы и записать ее массу ($P_{возд.-сух}$). Массу воздушно-сухой пробы почвы ($\Delta P_{возд.-сух.}$) рассчитать по формуле

$$\Delta P_{возд.-сух.} = P_{возд.-сух.} - P_0 \qquad (3)$$

4.3.4. Коэффициент (К) необходимо рассчитать по формуле

$$K = \frac{100}{100+\varphi}, \qquad (4)$$

где $\varphi$ - содержание гигроскопической воды в пробах почвы, %.

4.3.5. Для определения содержания гигроскопической воды в пробах почвы, бюксы с воздушно-сухими пробами почвы необходимо поставить открытыми в сушильный шкаф с температурой от 105 до 115 °С. После трехчасового нагревания бюксы закрыть крышками и перенести в эксикатор, наполненный ангидроном или безводным хло-

ристым кальцием и после остывания (через 20 мин) взвесить на аналитических весах. После взвешивания пробы почвы следует снова нагреть в течение 2 часов, затем охладить в эксикаторе и снова взвесить. После первой и второй сушки допустимое расхождение в массе не должно превышать 0,003-0,005 г. В противном случае высушивание следует снова повторить.

Содержание гигроскопической воды ( $\varphi$ ) в пробе почвы следует рассчитать по формуле

$$\varphi = \frac{\Delta P_{возд.-сух.} \cdot P_{сух.}}{\Delta P_{сух.}} \cdot 100 \qquad (5)$$

где $\Delta P_{сух.}$ - масса абсолютно-сухой пробы почвы г;

$\Delta P_{сух.}$ следует рассчитать по формуле:

$$\Delta P_{сух.} = P_{сух.} - P_0, \qquad (6)$$

где $P_{сух.}$ - масса бюксы с абсолютно-сухой пробой почвы, г;

$P_0$ - масса пустой бюксы, г.

4.3.6. Результаты измерений при определении гигроскопической воды в пробах почвы представлять по формуле в соответствии с табл.2

Таблица 2

| Дата | Номер пробы почвы | Номер опыта | $P_0$, г | $P_{возд.-сух.}$, | $P_{сух.}$, г | $P_{сух.}$, г | $\varphi$, % | К |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | |

## 5. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

### 5.1. Извлечение водорастворимых форм соединений металлов из проб почв

5.1.1. В бюксу вместимостью 30 мл на аналитических весах необходимо отобрать навеску воздушно-сухой пробы почвы (массой около 5,00 г с точностью до 0,01 г), одновременно определив содержание гигроскопической воды ( $q$ ) для пересчета навески на абсолютно-сухую пробу почвы по п.4.3.

5.1.2. Мерным цилиндром вместимостью 250 мл отобрать 125 мл бидистиллированной воды и перелить ее в коническую колбу вместимостью 250 мл. Наполнить таким образом бидистиллированной водой количество колб, кратное количеству взятых навесок проб почвы. Колбы с водой поставить напротив навесок с пробами почвы так, чтобы для каждой навески была своя колба с бидистиллированной водой.

5.1.3. Прилить к пробе почвы из колбы (от объема 125 мл) небольшое количество бидистиллированной воды (около 20 мл) и перемешать почву с водой, встряхивая вращательными движениями бюксу.

5.1.4. Полученную суспензию почвы с водой сразу же перевести на воронку с фильтром "белая лента". Добавляя бидистиллированную воду в бюксу, ополаскивать ее и таким образом переводить остатки почвы на фильтр. В процессе фильтрования постепенно добавлять в фильтруемую пробу почвы бидистиллированную воду из конической колбы. Следить, чтобы процесс фильтрования был равномерным. Фильтрат собрать в чистой конической колбе вместимостью 250 мл.

5.1.5. После того, как все 125 мл бидистиллированной воды будут израсходованы на фильтрование пробы почвы, фильтр с пробой

почвы убрать, а коническую колбу с фильтратом и воронкой поставить на включенную в сеть электроплитку и выпарить фильтрат до объема около 25 мл.

5.I.6. Снять колбу с воронкой с электроплитки и оставить остывать до комнатной температуры.

5.I.7. После остывания воронку снять, ополоснув ее из промывалки так, чтобы промывная вода попала в колбу.

5.I.8. Перевести из колбы упаренный фильтрат в мерную пробирку вместимостью 25 мл. Ополоснуть колбу 2-3 раза бидистиллированной водой, переводя таким образом раствор в пробирку. Добавить 2-3 капли концентрированной азотной кислоты и довести объем раствора в пробирке до метки бидистиллированной водой.

5.I.9. В полученном растворе определить водорастворимые формы соединений металлов атомно-абсорбционным анализом.

## 6. ПОДГОТОВКА СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ К РАБОТЕ

6.I. Приготовление рабочих стандартных растворов солей металлов

6.I.I. Для приготовления рабочего стандартного раствора солей кадмия две ампулы основного раствора ГСОРМ-I6 следует вскрыть и вылить в сухую пробирку вместимостью 20 мл.

В мерную колбу вместимостью I00 мл отобрать I0 мл основного раствора пипеткой вместимостью I0 мл. Добавить одномолярную азотную кислоту и дополнить ею объем раствора до I00 мл. Полученный раствор с концентрацией кадмия I0 мкг/мл использовать для приготовления калибровочных растворов. Хранить раствор в закрытом полиэтиленовом флаконе.

6.1.2. Для приготовления рабочего стандартного раствора солей металлов свинца, никеля, меди, марганца, кобальта две ампулы основного раствора ГСОРМ-17 вскрыть и вылить в сухую пробирку вместимостью 20 мл.

В мерную колбу вместимостью 50 мл необходимо отобрать 10 мл основного стандартного раствора пипеткой вместимостью 10 мл. Добавить одномолярную азотную кислоту и дополнить ею объем раствора до 50 мл. Полученный раствор с концентрацией свинца, меди, никеля, марганца, кобальта 100 мкг/мл использовать для приготовления калибровочных растворов. Хранить раствор в закрытом полиэтиленовом флаконе.

6.1.3. Для приготовления рабочего раствора солей цинка одну ампулу основного стандартного раствора ГСОРМ-19 следует вскрыть и вылить в сухую пробирку вместимостью 20 мл.

В мерную колбу вместимостью 50 мл необходимо отобрать 2 мл основного стандартного раствора ГСОРМ-19 пипеткой вместимостью 2 мл. Добавить одномолярную азотную кислоту и дополнить ею объем раствора до 50 мл. Полученный раствор с концентрацией цинка 100 мкг/мл использовать для приготовления калибровочных растворов. Хранить раствор в закрытом полиэтиленовом флаконе.

6.1.4. Для приготовления рабочего раствора солей хрома две ампулы основного стандартного раствора ГСОРМ-18 следует вскрыть и вылить в сухую пробирку вместимостью 20 мл.

В мерную колбу вместимостью 50 мл необходимо отобрать 10 мл основного стандартного раствора пипеткой вместимостью 10 мл. Добавить одномолярную азотную кислоту и дополнить ею объем раствора до 50 мл. Полученный раствор с концентрацией хрома 100 мкг/мл следует использовать для приготовления калибровочных растворов. Хранить раствор в закрытом полиэтиленовом флаконе.

6.2. Приготовление калибровочных растворов солей металлов

6.2.1. Для приготовления калибровочных растворов солей кадмия следует добавить к указанным в табл.3 количествам рабочего стандартного раствора одномолярную азотную кислоту и дополнить ею объем растворов до 100 мл.

Таблица 3

| Количество рабочего раствора, мл | 0,0 | 0,50 | 1,0 | 2,0 | 5,0 | 10,0 | 20,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Концентрация каждого металла (кадмия, бария, бериллия, германия, вольфрама, циркония) в калибровочном растворе, мкг/мл | 0,0 | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 1,0 | 2,0 |

6.3.2. Для приготовления калибровочных растворов солей металлов свинца, никеля, меди, марганца, кобальта следует добавить к указанным в табл.4 количествам рабочего стандартного раствора одномолярную азотную кислоту и дополнить ею объем растворов до 100 мл.

Таблица 4

| Количество рабочего раствора, мл. | 0,0 | 0,1 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 5,0 | 10,0 | 20,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Концентрация каждого металла (меди, свинца, марганца, никеля, кобальта, лития, стронция) в калибровочном растворе, мкг/мл | 0,0 | 0,1 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 5,0 | 10,0 | 20,0 |

Таблица 5

| Концентрация рабочего раствора, мл | 0,0 | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0.5 | 1,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Концентрация каждого металла в калибровочном растворе: | | | | | | |
| 1. Цинк, магний, мкг/мл | 0,0 | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 1,0 |
| 2. Алюминий, кальций, железо, мкг/мл | 0,0 | 0,10 | 0,2 | 0,4 | 1,0 | 2,0 |

6.2.4. Для приготовления калибровочных растворов солей хрома следует добавить к указанным в табл.6 количествам рабочего стандартного раствора одномолярную азотную кислоту и дополнить ею объем растворов до 100 мл.

Таблица 6

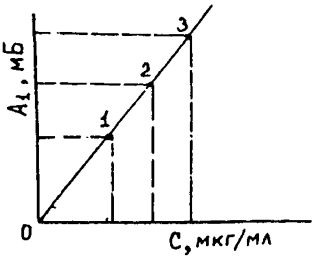
| Количество рабочего раствора, мл | 0,0 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 5,0 | 10,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Концентрация каждого металла (хрома, мышьяка, бора, ванадия) в калибровочном растворе, мкг/мл | 0,0 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 5,0 | 10,0* |

6.2.5. Растворы солей металлов с концентрацией металлов менее 50 мкг/мл следует готовить в день употребления.

6.3. Способ построения калибровочных графиков

6.3.1. Калибровочные графики необходимо строить в координатах зависимости оптической плотности (абсорбции) (А) от концентрации калибровочного раствора (С), в соответствии с черт.2

Пример построения калибровочного графика




I,2,3 - точки для построения калибровочной прямой

Черт.2

6.3.2. По закону Ламберта-Бугера-Бера допускается работа только в линейном диапазоне графика.

6.3.3. Результаты измерений для построения калибровочного графика представлять по форме в соответствии с табл.7.

Таблица 7

| Дата | Концентрация, калибровочного раствора, С, мкг/мл | | | | | | | | Оптическая плотность (абсорбция) при измерении калибровочного раствора, $A_I$, мБ | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cu | Pb | Zn | Ni | Cd | Co | Cr | Mn | Cu | Pb | Zn | Ni | Cd | Co | Cr | Mn |

6.3.4. Калибровочный график необходимо проверять перед проведением анализов исследуемых растворов.

## 7. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

### 7.1. Программа работ на атомно-абсорбционном спектрофотометре

7.1.1. В связи с различиями в конструкциях приборов разных фирм, установку, включение и работу на атомно-абсорбционном спектрофотометре следует осуществлять в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Работу обычно ведут по следующей программе.

7.1.2. Соответствующую определяемому металлу лампу необходимо поставить на прогревание. Время прогрева ламп для однолучевых приборов 15-20 мин, для двухлучевых приборов прогрев ламп необязателен.

7.1.3. Установить монохроматор на соответствующую анализируемому элементу длину волны.

7.1.4. Выбрать целесообразную ширину спектральной щели.

7.1.5. Проверить силу тока, подаваемого на лампу.

7.1.6. Провести юстировку лампы.

7.1.7. Установить, согласно инструкции к прибору соотношение горючего и поддерживающего горение газа и поджечь пламя.

7.1.8. Поставить на распыление бидистиллированную воду.

7.1.9. Установить нулевую линию прибора по бидистиллированной воде.

7.1.10. Ввести в пламя калибровочный раствор с максимальной концентрацией изучаемого элемента и установить необходимый размах шкалы.

7.1.11. Снова проверить нулевую линию прибора и, если надо, провести корректировку начала отсчета. Повторением и постепенным уточнением приведенных операций достигается выявление оптимальной установки всех параметров.

7.I.I2. Ввести в пламя остальные калибровочные растворы в порядке возрастания в них концентрации элементов и регистрировать соответствующие им показания прибора. Форма регистрации измерений для построения калибровочного графика приведена в табл.6. Калибровочный график необходимо строить по п.6.3.

7.I.I3. После построения калибровочного графика, следует измерить оптическую плотность ($A_I$) калибровочного раствора с максимальной концентрацией ($C_I$) в пределах избранного интервала линейной зависимости (А) от (С).

7.I.I4. Затем необходимо ввести в пламя горелки исследуемый раствор, полученный при обработке пробы почвы бидистиллированной водой в соответствии с подразделом 5.I, и измерить оптическую плотность раствора ( $A_2$).

7.I.I5. Для учета неселективного поглощения (если спектрофотометр не снабжен корректором фона ) необходимо измерить оптическую плотность ($A_3$) исследуемого раствора на близкой к оптической не резонансной линии и вычесть ее из ($A_2$).

7.I.I6. При применении реактивов квалификации ниже особой чистоты следует провести холостой опыт, т.е. повторить все химические процедуры по пунктам 5.I.I-5.I.9 только без пробы почвы, определить оптическую плотность полученного раствора ($A_p$) и вычесть ее из ($A_2$).

7.I.I7. Результаты измерений массовой доли металлов в пробах почвы следует представлять в соответствии с табл.9

Таблица 9

| Дата | Номер пробы почвы | Номер опыта | Масса навески абсолютно-сухой пробы почвы, г | Объем исследуемого раствора, мл | Металл | Оптическая плотность, мБ: калибровочного раствора, $A_I$ | исследуемого раствора, $A_2$ | неселективного поглощения $A_3$ | раствора холостого опыта $A_p$ | Массовая доля металла в пробе почвы, С, $млн^{-I}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | |

## 8. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

8.I. Результат измерений массовой доли подвижных форм металлов следует рассчитывать по формуле

$$C = \frac{(A_2 - A_3 - A_p) \cdot C_I \cdot V \cdot (100+q)}{A_I \cdot \Delta P_{возд.-сух.} \cdot 100}, \qquad (7)$$

где С - массовая доля определяемого металла в пробе почвы, $млн^{-I}$;

$A_2$ - оптическая плотность исследуемого раствора, мБ;

$A_3$ - оптическая плотность неселективного поглощения, мБ;

$A_p$ - оптическая плотность раствора холостого опыта, мБ;

$C_I$ - концентрация калибровочного раствора, мкг/мл;

V - объем исследуемого раствора, мл;

$A_I$ - оптическая плотность калибровочного раствора, мБ;

$\Delta P_{возд.-сух.}$ - масса воздушно-сухой пробы почвы, г;

$q$ - содержание гигроскопической воды в пробах почвы, %,

8.2. Максимальная относительная случайная составляющая погрешности измерений ( Q ) при извлечении водорастворимых форм соединений металлов Cu , Pb , Zn , Ni , Cd , Co , Cr , Mn составляет 21 %.

## 9. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ АНАЛИТИКА

Работы по настройке и обслуживанию спектрофотометра, а также приготовление эталонов и обработку результатов анализа необходимо производить инженеру. Однако при рациональной организации труда сотрудников, возможна их взаимозаменяемость, при этом отдельные виды работ могут выполнять как инженеры, так и техники.

## 10. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

10.1. Безопасность труда при проведении работ по определению подвижных форм металлов в пробах почвы должна быть в соответствии с "Правилами по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета", - Л:Гидрометеоиздат, 1983. - - С.161-169.

10.2. Помещение, в котором проводятся анализы, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

10.3. К выполнению работ на спектрофотометре могут быть допущены лица не моложе 18 лет, прошедшие специальный практикум по выполняемым работам и инструктаж по технике безопасности выполнения этих работ.

10.4. Камера сжигания атомно-абсорбционного спектрофотометра должна быть обеспечена достаточной и надежно работающей вентиляцией.

10.5. При пользовании баллонами с газами, находящимися под давлением, следует строго выполнять требования инструкций по безопасному их обслуживанию. Исправность действия аппаратуры контрольно-измерительных приборов и предохранительных устройств должна систематически проверяться.

10.6. К работе на пламенном спектрофотометре допускаются сотрудники, ознакомленные с устройством и эксплуатацией баллонов с ацетиленом.

10.7. При использовании растворов ГСОРМ следует руководствоваться требованиями безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007

## 11. НОРМЫ ЗАТРАТ РАБОЧЕГО ВРЕМЕНИ НА АНАЛИЗ

11.1. Нормы затрат рабочего времени, необходимые на отбор и первичную обработку проб почвы, использовать в соответствии с табл.10.

Таблица 10

| Тип почвы | Исполнитель | Нормы времени, чел.-ч | | Примечание |
|---|---|---|---|---|
| | | отбор и первичная обработка | | |
| | | целина | пашня | |
| 1. Песчаные, супесчаные, легкие суглинки | Техник | 0,67 | 0,62 | Объединенная проба почвы состоит из 5 проб, взятых по методу конверта; почва отбирается методом неоднократного квартования |
| 2. Суглинистые, глинистые | Техник | 1,05 | 0,99 | |

II.2. Ориентировочные нормы времени на выполнение измерений массовой доли водорастворимых форм металлов атомно-абсорбционным анализом следует использовать в соответствии с табл. II.

Таблица II

| Наименование этапа работы | Количество определений (проб) | Исполнитель | Норма времени, чел.-ч. | Примечание |
|---|---|---|---|---|
| I. Подготовка посуды | - | Техник | I,00 | - |
| 2. Отбор навесок | I0 | Техник | 0,48 | По РД 52.18.70 |
| 3. Извлечение водорастворимых форм металлов из проб почвы бидистиллированной водой | I0 | Техник | 8,0 | - |
| 4. Очистка горелки спектрофотометра, установка и прогрев лампы (на определение I элемента) | - | Инженер | I,0 | - |
| 5. Настройка прибора на определение одного элемента | - | Инженер | 0,25 | - |
| 6. Получение данных для построения калибровочного графика | - | Техник | 0,5 | - |
| 7. Определение одного элемента в I0 растворах | - | Техник | 0,5 | - |
| 8. Обработка результатов анализа металлов | I0 определений одного элемента | Инженер | I,0 | - |
| 9. Приготовление эталонов | - | Инженер | 40,0 (в течение года) | По РД 52.18.70 |

ПРИЛОЖЕНИЕ

Справочное

## ТЕРМИНЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В НАСТОЯЩИХ МЕТОДИЧЕСКИХ УКАЗАНИЯХ, И ПОЯСНЕНИЯ К НИМ

| Термин | Пояснение |
|---|---|
| Абсолютно-сухая проба почвы | По ГОСТ 27593 |
| Воздушно-сухая проба почвы | По ГОСТ 27593 |
| Квартование | По РД 52.18.156 |
| Навеска | Необходимая для анализа масса пробы почвы, взвешенная с определенной точностью на аналитических весах |
| Проба почвы | Определенное количество почвы, взятое в соответствии с нормативно-технической документацией для исследований |
| Почвенная вытяжка | По ГОСТ 27593 |

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. УТВЕРЖДЕН Государственным комитетом СССР по гидрометеорологии

2. РАЗРАБОТЧИКИ: П.Е.Тулупов,д-р хим.наук;
Л.И.Журавлева; В.С.Седунов; А.Ф.Ковалев;
Ю.С.Дыхалин; В.А.Красковская; Н.Н.Лазарева

3. ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП

4. АТТЕСТАТ № 13 от 24.12.90 г. выдан НПО "Тайфун". Срок действия - до 20.12.91 г.

5. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ И НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ

| Обозначение НТД,на который дана ссылка | Номер пункта, подпункта, перечисления, обозначения |
|---|---|
| ГОСТ 12.1.007-76 | 10.7 |
| ГОСТ 17.4.3.01-83 | 3.1 |
| ГОСТ 17.4.4.02-84 | 3.9 |
| ГОСТ 1770-74 | 2.1.3; 2.1.6 |
| ГОСТ 6709-72 | 2.3.3 |
| ГОСТ 9147-80 | 2.2.4 |
| ГОСТ 10394-72 | 2.2.6 |
| ГОСТ 10515-6[illegible] | 2.1.5 |
| ГОСТ 17433-80 | 2.3.5 |
| ГОСТ 20292-74 | 2.1.4. |
| ГОСТ 23932-79 | 2.2.7; 2.2.9 |
| ГОСТ 24104-88 | 2.1.1 |
| ГОСТ 25336-82 | 2.2.8 |
| ГОСТ 27593-88 | Приложение |
| РД 52.18.70-86 | 11.2 |
| РД 52.18.156-88 | Приложение |
| ТУ 6-09-1678-77 | 2.2.5 |
| ТУ 6-09-3580-75 | 2.3.1 |
| ТУ 16-531-099-67 | 2.2.1 |

| Обозначение НТД, на который дана ссылка | Номер пункта, подпункта, перечисления, обозначения |
|---|---|
| ТУ 25-II-I102-78 | 2.2.3 |
| ТУ 6I-I-72-79 | 2.2.2 |
| Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета- -М.:Гидрометеоиздат,1983.- -С.I6I-I89 | I0.I |
| Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами - М.: Гидрометеоиздат,I98I.-С.9-33 | 3.I |
| Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв - М.:Гидрометеоиздат, I983. - С.82-84. | 3.I |

# С О Д Е Р Ж А Н И Е


| | С. |
|---|---|
| I. Сущность метода анализа | 2 |
| I.I. Сущность метода анализа водорастворимых форм металлов | 2 |
| I.2. Сущность атомно-абсорбционного анализа | 2 |
| I.3. Блок-схема атомно-абсорбционного спектрофотометра | 3 |
| I.4. Оптимизация аппаратурных условий атомно-абсорбционного анализа | 3 |
| I.5. Методы устранения мешающих влияний при атомно-абсорбционном анализе | 5 |
| 2. Средства измерений, оборудование, материалы, реактивы | 7 |
| 2.I. Средства измерений | 7 |
| 2.2. Оборудование, материалы | 7 |
| 2.3. Реактивы | 8 |
| 3. Отбор проб | 9 |
| 4. Подготовка к анализу | I0 |
| 4.I. Подготовка проб почвы и раствора к анализу | I0 |
| 4.2. Требования к используемой посуде | II |
| 4.3. Определение гигроскопической воды в пробах почвы. | II |
| 5. Проведение анализа | I4 |
| 5.I. Извлечение водорастворимых форм соединений металлов из проб почвы | I4 |
| 6. Подготовка средств измерений к работе | I5 |
| 6.1. Приготовление рабочих стандартных растворов солей металлов | I5 |
| 6.2. Приготовление калибровочных растворов солей металлов | I7 |

С.

6.3. Способ построения калибровочных графиков..... 18

7. Выполнение измерений..... 20

7.1. Программа работ на атомно-абсорбционном спектрофотометре..... 20

8. Вычисление результатов измерений..... 22

8.1. Формула расчета результата измерений ..... 22

8.2. Максимальная относительная случайная составляющая погрешности измерений..... 23

9. Требования к квалификации аналитика..... 23

10. Требования безопасности..... 23

11. Нормы затрат рабочего времени на анализ..... 24

Приложение. Термины, используемые в настоящих методических указаниях, и пояснения к ним..... 26

Информационные данные..... 27

ЛИСТ РЕГИСТРАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ РД 52.18.286-91

| Номер изменения | Номер листа (страницы) | | | | Номер документа | Подпись | Дата внесения изменения | Дата введения изменения |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | измененного | замененного | нового | аннулированного | | | | |
| | | | | | | | | |

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
НПО «Тайфун»
Ю.А.Израэль
Дата введения 1996-07-01

**Лист утверждения**

Изменение № 1 РД 52.18.286-91 Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли водорастворимых металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом.

Свидетельство о метрологической аттестации № 6- 1996

Начальник ЦММ НПО «Тайфун»
А.Ф.Ковалев

Конструктор ЦММ
В.А.Красковская

**ИЗМЕНЕНИЕ № 1**

**РД 52.18.286-91** Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли водорастворимых металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом.

**Утверждено и введено в действие Генеральным директором «Научно- производственного объединения «Тайфун»**

Дата введения 1996-07-01

1 Руководящий документ дополнить разделом 1а

## 1а НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика выполнения измерений обеспечивает выполнение измерений с погрешностью в соответствии с таблицей 1а

Таблица 1а

| Наименование определяемого металла | ПДК, млн$^{-1}$ | Диапазон концентраций, млн$^{-1}$ | Значение составляющей погрешности, % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Случайная, P=0,68 | | Неисключенная систематическая (показатель правильности), P=0,95 $\Delta_c$ | Погрешность методики, P=0,95 $\Delta_m$ |
| | | | Показатель сходимости $\sigma_{ск}(\Delta)$ | Показатель воспроизводимости $\sigma(\Delta)$ | | |
| Медь | Не уст. | Нижний предел для Cd составляет 1 млн$^{-1}$; других металлов -20 млн$^{-1}$; Верхний предел не ограничен | 7,0 | 10,0 | 4,0 | 20,0 |
| Свинец | Не уст. | | 11,0 | 17,0 | 21,0 | 41,0 |
| Цинк | Не уст. | | 14,0 | 21,0 | 12,0 | 43,0 |
| Никель | Не уст. | | 11,0 | 16,0 | 8,0 | 34,0 |
| Кадмий | Не уст. | | 9,0 | 14,0 | 24,0 | 38,0 |
| Кобальт | Не уст. | | 7,0 | 10,0 | 15,0 | 26,0 |
| Хром | Не уст. | | 7,0 | 10,0 | 13,0 | 25,0 |
| Марганец | Не уст. | | 5,0 | 7,0 | 3,0 | 14,0 |

2 Пункт 8.2 изложить в следующей редакции:

8.2 Результат измерений представляют в соответствии с МИ 1317 по формуле:

$$A \pm \Delta_m, P \qquad (8)$$

где А - результаты измерений рабочих проб;
$\Delta_m$ - погрешность измерений по методике;
Р - доверительная вероятность , Р=0,95

3 Руководящий документ дополнить разделом 12.

## 12. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МВИ

12.1 Контроль погрешности МВИ проводят по установленным нормативам оперативного контроля, рассчитанным на основе характеристики погрешности и ее составляющих для диапазона действия методики в соответствии с таблицей 1а

12.2 Контроль сходимости методики проводят по размаху результатов параллельных определений содержания компонента в рабочих пробах. Решение об удовлетворительной сходимости принимают при выполнении условия:

$$|X1 - X2| \le d, \qquad (9)$$

где X1, X2 – максимальное и минимальное значение результатов параллельных определений;
d – норматив оперативного контроля сходимости.

12.3 Контроль воспроизводимости методики проводят по размаху двух результатов измерений содержания компонента в рабочей пробе, полученных в условиях воспроизводимости (результаты измерений, полученные в разное время разными операторами с разными средствами измерений и реактивами). Решение об удовлетворительной воспроизводимости принимают при выполнении условия:

$$|\bar{X}1 - \bar{X}2| \le D \qquad (10)$$

где $\bar{X}1$, $\bar{X}2$ - результаты анализа пробы;
D - норматив оперативного контроля воспроизводимости;

12.4 Контроль погрешности методики проводят по размаху между результатом определения содержания компонента и их аттестанными значениями в стандартном образце (СО) или аттестованной смеси (АС).

Решение об удовлетворительной погрешности методики принимают при выполнении условия:

$$|\bar{X} - C| \le K \qquad (11)$$

где $\bar{X}$ – результат определения содержания компонентов СО (АС);
С – аттестованное значение СО (АС);
К – норматив оперативного контроля погрешности методики.

12.5 Нормативы оперативного контроля погрешности МВИ приведены в таблице 12:

Таблица 12

| Наименование определяемого компонента | Диапазон измеряемых значений определяемого компонента, млн.$^{-1}$ | Нормативы оперативного контроля, при P = 0.95, % | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Показатель сходимости, при n = 2, d | Показатель воспроизводимости при m = 2, D | Погрешность МВИ (показатель точности), К |
| Медь | Нижний предел для Cd составляет 1 млн$^{-1}$ ; других металлов -20 млн$^{-1}$; Верхний предел не ограничен | 19 | 28 | 20 |
| Свинец | | 30 | 47 | 41 |
| Цинк | | 39 | 58 | 43 |
| Никель | | 30 | 44 | 34 |
| Кадмий | | 25 | 39 | 38 |
| Кобальт | | 19 | 30 | 26 |
| Хром | | 19 | 30 | 25 |
| Марганец | | 14 | 19 | 14 |

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

**Научно-производственное объединение «Тайфун»**
249038, г. Обнинск Калужской обл., пр. Ленина, 82
телефон (08439) 7-15-40, факс: (08439) 4-09-10

# *СВИДЕТЕЛСТВО № 6-1996*

## *об аттестации методики анализа*

Методика количественного химического анализа *массовой доли водорастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца ) в пробах почвы,* разработанная *НПО «Тайфун»*
и регламентированная в *РД 52.18.286-91 «Методические указания. Определение массовой доли водорастворимых форм металлов в пробах почвы. Методика выполнения измерений с использованием пламенного атомно-абсорбционного спектрофотометра»*
аттестована в соответствии с ГОСТ 8.563-96.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики и экспериментальной проверки в лабораториях сети мониторинга Росгидромета.*

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

Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, сходимости, воспроизводимости и значения пределов сходимости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

| Наименование определяемого металла | Диапазон концентраций, млн$^{-1}$ | Значение составляющей погрешности, % | | | | Нормативы оперативного контроля, при P = 0.95, % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Случайная, P=0,68 | | Неисключенная систематическая (показатель правильности), P=0,95 $\Delta_c$ | Погрешность методики, P=0,95 $\Delta_m$ | Показатель сходимости, при n = 2, d | Показатель воспроизводимости при m = 2, D | Погрешность МВИ (показатель точности), K |
| | | Показатель сходимости $\sigma_{ск}$ (Δ) | Показатель воспроизводимости σ(Δ) | | | | | |
| Медь | Нижний предел для Cd составляет 1 млн$^{-1}$; других металлов -20 млн$^{-1}$; Верхний предел не ограничен | 7,0 | 10,0 | 4,0 | 20,0 | 19,0 | 28,0 | 20,0 |
| Свинец | | 11,0 | 17,0 | 21,0 | 41,0 | 30,0 | 47,0 | 41,0 |
| Цинк | | 14,0 | 21,0 | 12,0 | 43,0 | 39,0 | 58,0 | 43,0 |
| Никель | | 11,0 | 16,0 | 8,0 | 34,0 | 30,0 | 44,0 | 34,0 |
| Кадмий | | 9,0 | 14,0 | 24,0 | 38,0 | 25,0 | 39,0 | 38,0 |
| Кобальт | | 7,0 | 10,0 | 15,0 | 26,0 | 19,0 | 30,0 | 26,0 |
| Хром | | 7,0 | 10,0 | | 25,0 | 19,0 | 30,0 | 25,0 |
| Марганец | | 5,0 | [illegible] | | 14,0 | 14,0 | 19,0 | 14,0 |

Генеральный директор НПО «Тайфун» А.Д.Орлянский

gost.e-ecolog.ru