ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр
экологической оценки техногенного



_____ Ю.С.Чевычелов
«14» декабря 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ ДОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ В ОСАДКАХ СТОЧНЫХ ВОД, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ОБРАЗЦАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

ПНД Ф 16.2.2:2.3.71-2011

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2011 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФБУ «ФЦАО»).

Настоящий нормативный документ устанавливает методику выполнения измерений массовых долей элементов в осадках сточных вод, образующихся на очистных сооружениях (сброженные осадки, кеки, осадки из метантенков, компосты и т.д.), донных отложениях и пробах растительного происхождения. Методика предназначена для определения общего содержания и подвижных форм металлов методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенной и электротермической атомизацией. Данная методика может использоваться для определения подвижных форм металлов в почвах. Диапазоны определяемых содержаний приведены в таблице 1. Допускается использовать методику для определения более высоких концентраций элементов после соответствующего разбавления растворов, полученных после пробоподготовки, или путем использования меньших навесок проб.

Для определения содержания подвижных форм используют вытяжки 1 моль/дм^3 раствором азотной кислоты (что характеризует техногенное загрязнение образцов), ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4,8, pH-нейтральным раствором ацетата аммония (характеризует подвижные формы, легко усвояемые растительностью), вытяжки 5 моль/дм^3 раствором азотной кислоты (что характеризует общее содержание металлов).

Примечание 1: *Из сильно загрязненных почв 1 моль/дм^3 раствор HNO_3 извлекает 90-95% тяжелых металлов от их валового содержания. («Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства» ЦИНАО, Москва-1992, стр 27)*

Примечание 2: *Диапазон определяемых содержаний зависит от величины навески, взятой для анализа.*

Примечание 3: *Если содержание определяемого металла в пробе превышает верхнюю границу указанного диапазона, то допускается разбавление полученного после пробоподготовки раствора таким образом, чтобы содержание металла соответствовало регламентированному диапазону*

Блок-схема анализа приведена в приложении 1.

Таблица 1

Диапазоны определяемых содержаний в соответствии с методом измерения

Наименование элемента	Диапазон определяемых содержаний, мг/кг (млн$^{-1}$)							
	ИСП-МС		ИСП-АЭС		ЭТААС		ПААС	
	Подвижные формы	Валовое содержание	Подвижные формы	Валовое содержание	Подвижные формы	Валовое содержание	Подвижные формы	Валовое содержание
Алюминий	2-100 000	8-100 000	2-100 000	8-100 000				
Железо			5-50 000	20-50 000			5-50 000	20-50 000
Кадмий	0,05-1000	0,2-1000	0,05-1000	0,2-1000	0,05-1000	0,2-1000	0,5-1000	5-1000
Калий*			20-50 000	100-50 000			20-50 000	100-50 000
Кальций			10-100 000	50-100 000			10-100 000	50-100 000
Кобальт	0,25-2000	0,5-2000	0,25-2000	0,5-2000	0,25-2000	0,5-2000	2 -2000	10-2000
Магний			5-50 000	10-50 000			5-50 000	10-50 000
Марганец	1-2000	5-2000	1-2000	5-2000			2-2000	10-2000
Медь	0,25-2000	0,5-2000	0,25-2000	0,5-2000	0,25-2000	0,5-2000	2-2000	10-2000
Молибден	0,25-1000	0,5-1000	0,25-1000	0,5-1000	0,25-1000	0,5-1000		
Мышьяк	0,5-1000	1-1000	0,5-1000	1-1000	0,5-1000	1-1000		
Натрий			20-50 000	100-50 000			20-50 000	100-50 000
Никель	0,25-2000	0,5-2000	0,25-2000	0,5-2000	0,25-2000	0,5-2000	2-2000	10-2000
Свинец	0,25-2000	0,5-2000	0,25-2000	0,5-2000	0,25-2000	0,5-2000	2-2000	10-2000
Стронций	1-5000	5-5000	1-5000	5-5000			2-5000	10-5000
Сурьма	0,5-1000	1-1000	0,5-1000	1-1000	0,5-1000	1-1000		
Титан	2-2000	8-2000	2-2000	8-2000				
Уран	0,5-1000	1-1000						
Хром	0,25-2000	0,5-2000	0,25-2000	0,5-2000	0,25-2000	0,5-2000	2-2000	20-2000
Цинк	1-5000	5-5000	1-5000	5-5000			1-5000	5-5000

* Валовое содержание калия можно определять по ГОСТ 26718-85

1 ТЕРМИНЫ И СОКРАЩЕНИЯ

ГСО – государственный стандартный образец
ИСП-АЭС – метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой
ИСП-МС – метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой
ЭТААС – метод атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией
ПААС – метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ Р 52501-2005. Вода для лабораторного анализа. Технические условия
ГОСТ 27593-88. Почвы. Термины и определения
ГОСТ 26718-85. Удобрения органические. Метод определения общего калия
ГОСТ 26713-85. Удобрения органические. Метод определения влаги и сухого остатка
ГОСТ 17.4.3.01-83. Почвы. Общие требования к отбору проб
ГОСТ Р 17.4.3.07-2001. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, указанных в таблице 2.

Таблица 2

Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости методики

Наименование элемента	Диапазон измерений, мг/кг (млн$^{-1}$)	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (стандартное отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при P=0,95), $\pm\delta$, %
Алюминий	от 2 до 400 вкл	14	21	42
	св 400 до 10000 вкл	10	15	30
	св 10000 до 100000 вкл	3	9	18
Железо	от 5 до 100 вкл	16	22	44
	св 100 до 5000 вкл	13	18	36
	св 5000 до 50000 вкл	7	10	20

Наименование элемента	Диапазон измерений, мг/кг (млн$^{-1}$)	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (стандартное отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при P=0,95), $\pm\delta$, %
Кадмий	от 0,05 до 1 вкл	15	23	46
	св. 1 до 100 вкл.	10	15	30
	св 100 до 1000 вкл	7	11	22
Калий	от 20 до 200 вкл	6	19	38
	св 200 до 50000 вкл.	3	13	26
Кальций	от 10 до 100 вкл.	16	24	48
	св 100 до 10000 вкл.	8	12	24
	св. 10000 до 100000 вкл.	3	6	18
Кобальт	от 0,25 до 10 вкл	16	21	42
	св 10 до 100 вкл	11	14	28
	св 100 до 2000 вкл	5	7	14
Магний	от 5 до 100 вкл.	7	16	32
	св 100 до 50000 вкл	3	8	20
Марганец	от 1 до 100 вкл	7	15	30
	св 100 до 2000 вкл	2	10	25
Медь	от 0,25 до 10 вкл	12	20	40
	св 10 до 100 вкл	6	15	30
	св 100 до 2000 вкл	3	10	25
Молибден	от 0,25 до 5 вкл.	7	24	48
	св. 5 до 1000 вкл	3	15	30
Мышьяк	от 0,5 до 5 вкл	15	25	50
	св 5 до 100 вкл	9	19	38
	от 100 до 1000 вкл	3	7	14
Натрий	от 20 до 500 вкл	8	22	44
	св. 500 до 50000 вкл	4	19	38
Никель	от 0,25 до 10 вкл	14	21	42
	св. 10 до 70 вкл	11	17	34
	св 70 до 2000 вкл	4	13	26
Свинец	от 0,25 до 100 вкл	6	18	36
	св 100 до 2000 вкл	3	14	28
Стронций	от 1 до 500 вкл	6	11	26
	св 500 до 5000 вкл	3	5	10
Сурьма	от 0,5 до 10 вкл	6	8	25
	св 10 до 1000 вкл	3	5	16
Титан	от 2 до 120 вкл	18	26	52
	св 120 до 2000 вкл	9	13	26
Уран	от 0,5 до 5 вкл	10	20	40
	св 5 до 1000 вкл	5	10	20
Хром	от 0,25 до 100 вкл	10	29	58
	св 100 до 2000 вкл	5	19	38
Цинк	от 1 до 100 вкл	8	22	44
	св 100 до 5000 вкл	4	11	26

*Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2

Примечание: *Характеристики погрешностей установлены с учетом процедуры разбавления раствора, полученного после пробоподготовки*

4 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

4.1 При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости), осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725 (часть 6). Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значения r приведены в таблице 3.

4.2 При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725 (часть 6). Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями, не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в таблице 3.

4.3 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает контроль исполнителем процедуры выполнения измерений путем оценки погрешности с использованием образцов для контроля. Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Образцами для контроля (ОК) являются усредненные пробы осадков сточных вод с установленными опорными значениями определяемых металлов или стандартные образцы донных отложений или растительного происхождения.

Анализируют ОК в соответствии с прописью методики. Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$Кк = |X-C|, \text{ где}$$

X– результат анализа;

C– аттестованное значение контролируемого показателя в образце для контроля.

Для оценки качества процедуры выполнения анализа рассчитывают норматив контроля К по формуле:

$$К = \Delta_л, \text{ , где}$$

$\Delta_л$–характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК

Примечание: *На первом этапе проведения контроля после внедрения методики допускается считать* $\Delta_л = 0{,}84\,\Delta$ *где* Δ *– приписанная характеристика погрешности методики которую рассчитывают по формуле*

$$\Delta = 0{,}01 \times C \times \delta$$

Значения δ *приведены в таблице 2*

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$Кк \leq К,$$

процедуру анализа признают удовлетворительной. Претензии к качеству процесса измерений не предъявляют.

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Таблица 3

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Наименование элемента	Диапазон измерений, мг/кг (млн$^{-1}$)	Предел повторяемости (при n=2 и P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (при n=2 и P=0,95), R, %
Алюминий	от 2 до 400 вкл	39	59
	св 400 до 10000 вкл	28	42
	св 10000 до 100000 вкл.	8	25
Железо	от 5 до 100 вкл.	45	62
	св. 100 до 5000 вкл	36	50
	св. 5000 до 50000 вкл	20	28
Кадмий	от 0,05 до 1 вкл.	42	64
	св. 1 до 100 вкл.	28	42
	св. 100 до 1000 вкл	20	31
Калий	от 20 до 200 вкл.	17	53
	св 200 до 50000 вкл.	8	36
Кальций	от 10 до 100 вкл.	45	67
	св. 100 до 10000 вкл.	22	34
	св. 10000 до 100000 вкл	8	17
Кобальт	от 0,25 до 10 вкл	45	59
	св 10 до 100 вкл.	31	39
	св 100 до 2000 вкл	14	20
Магний	от 5 до 100 вкл.	20	45
	св 100 до 50000 вкл	8	22
Марганец	от 1 до 100 вкл.	20	42
	св 100 до 2000 вкл	6	28
Медь	от 0,25 до 10 вкл	34	56
	св 10 до 100 вкл	17	42
	св 100 до 2000 вкл	8	28
Молибден	от 0,25 до 5 вкл	20	67
	св 5 до 1000 вкл	8	42
Мышьяк	от 0,5 до 5 вкл	42	70
	св 5 до 100 вкл	25	53
	от 100 до 1000 вкл	8	20
Натрий	от 20 до 500 вкл	22	62
	св 500 до 50000 вкл	11	53

Наименование элемента	Диапазон измерений, мг/кг (млн$^{-1}$)	Предел повторяемости (при n=2 и P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (при n=2 и P=0,95), R, %
Никель	от 0,25 до 10 вкл	39	59
	св. 10 до 70 вкл	31	48
	св. 70 до 2000 вкл.	11	36
Свинец	от 0,25 до 100 вкл	17	50
	св. 100 до 2000 вкл	8	39
Стронций	от 1 до 500 вкл	17	31
	св. 500 до 5000 вкл	8	14
Сурьма	от 0,5 до 10 вкл.	17	22
	св. 10 до 1000 вкл.	8	14
Титан	от 2 до 120 вкл.	50	73
	св. 120 до 2000 вкл.	25	36
Уран	от 0,5 до 5 вкл	28	56
	св. 5 до 1000 вкл	14	28
Хром	от 0,25 до 100 вкл.	28	81
	св 100 до 2000 вкл.	14	53
Цинк	от 1 до 100 вкл	22	62
	св 100 до 5000 вкл.	11	31

5 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

5.2 При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.

5.3 Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

5.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих высшее инженерно-химическое образование, владеющих методами спектрального анализа, знающих принцип действия, конструкцию и правила эксплуатации данного оборудования

К выполнению работ по пробоподготовке допускают лиц, имеющих среднее специальное химическое образование, обученных методике подготовки проб.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(20–28)°С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С
частота переменного тока	(50±1) Гц
напряжение в сети	(220±22) В.

8 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

8.1 Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01, другими нормативными документами, утвержденными и применяемыми в установленном порядке.

8.2 Пробы отбирают в емкости из полиэтилена или стекла, тканевые мешочки. Требуемое количество пробы не менее 100 г для проб во влажном состоянии или не менее 50 г для проб в воздушно-сухом состоянии.

8.3 Срок хранения проб 2 месяца в герметично закрытой таре при комнатной температуре.

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

- место, дата отбора;
- шифр пробы;
- определяемые показатели;
- должность, фамилия отбирающего пробу.

9 ПРОБОПОДГОТОВКА ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВЫТЯЖЕК

9.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

9.1.1 Весы лабораторные с максимальной нагрузкой 210 г высокого класса точности по ГОСТ Р 53228.

9.1.2 Бидистиллятор стеклянный БС ТУ 25-11.1592 или установка для получения деминерализованной воды (степень чистоты 2 по ГОСТ Р 52501), например, Milli-Q или Milli-Pore.

9.1.3 pH-метр любой модели.

9.1.4 Баня песчаная, например, фирмы Gerhard, или плитка электрическая по ГОСТ 14919

9.1.5 Колбы мерные вместимостью 50; 100; 250 и 1000 $см^3$, по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

9.1.6 Колбы Эрленмейера вместимостью 100-120 $см^3$.

9.1.7 Пипетки градуированные вместимостью 1, 2; 5; 10; 25 $см^3$, по ГОСТ 29277, 2 класс точности.

9 1.8 Цилиндры наливные вместимостью 100; 200; 500 $см^3$, по ГОСТ 1770, 2 класс точности.
9.1.9 Емкости из стекла (или пластика) для хранения проб вместимостью 100-200 $см^3$;
9.1.10 Стаканы стеклянные термостойкие вместимостью 50; 100; 250; 1000 $см^3$.
9.1.11 Стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336.
9.1.12 Система микроволновой пробоподготовки, например, MDS 2000 (CEM) или Mars 5 (CEM).
9.1.13 Шейкер, снабженный таймером и устройством контроля скорости колебаний, например, Innova (New branswick scientific).
9.1.14 Сита лабораторные с диаметром отверстий 1,0; 2,0 или 2,5 мм.
9.1.15 Ступка агатовая с пестиком или измельчитель.
9.1.16 Шпатели разных видов.
9.1.17 Чашки Петри.
9.1.18 Часовые стекла.
9.1.19 Воронки лабораторные.

Допускается использовать средства измерений, вспомогательное оборудование, лабораторную посуду с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных, в том числе импортные аналоги.

9.2 Реактивы и материалы

9.2.1 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деминерализованная (бидистиллированная, деионизованная) по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты).
9.2.2 Кислота азотная конц., ос.ч. по ГОСТ 11125 или х.ч. по ГОСТ 4461.
9.2.3 Кислота уксусная ледяная, х.ч., ГОСТ 61-75.
9.2.4 Аммиак водный, ос.ч. 25-5, ГОСТ 24147.
9.2.5 Ацетат аммония, ч., ГОСТ 3117.
9.2.6 Перекись водорода 30%, ос.ч. 8-4, ТУ 2611-003-57856778.
9.2.7 Фильтры бумажные «белая лента».
9.2.8 Бумага калька.
9.2.9 Парафиновая лента.
9.2.10 Ножницы или нож.

Допускается использование реактивов и материалов с квалификацией не хуже, чем у вышеуказанных, или импортных аналогов

9.3 Приготовление растворов экстрагентов

9.3.1 *Приготовление 1 моль/$дм^3$ раствора азотной кислоты*

В мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ наливают 700–800 $см^3$ бидистиллированной воды и приливают к ней 62 $см^3$ концентрированной

азотной кислоты, отмеренные цилиндром. Объем раствора доводят до метки водой, перемешивают и охлаждают до комнатной температуры.

Срок хранения раствора – 1 год при комнатной температуре.

9.3.2 *Приготовление 5 моль/дм^3 раствора азотной кислоты*

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 наливают 500–600 см^3 бидистиллированной воды и приливают к ней 310 см^3 концентрированной азотной кислоты, отмеренные цилиндром. Объем раствора доводят до метки водой, перемешивают и охлаждают до комнатной температуры.

Срок хранения раствора – 1 год при комнатной температуре.

9.3.3 *Приготовление ацетатно-аммонийного буферного раствора pH 4,8*

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 наливают 500-600 см^3 бидистиллированной воды и приливают к ней 108 см^3 ледяной уксусной кислоты и 75 см^3 25% раствора аммиака, отмеренные цилиндром. Объем буферного раствора доводят до метки водой, тщательно перемешивают и по pH-метру устанавливают требуемое значение pH (4,8±0,1).

Раствор устойчив в течение 3 месяцев при комнатной температуре.

9.3.4 *Приготовление 1 моль/дм^3 раствора ацетата аммония*

77,1 г аммония уксуснокислого растворяют приблизительно в 300 см^3 бидистиллированной воды в стакане вместимостью 1 дм^3. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Устанавливают значение pH раствора равное 6,5–6,6 по pH-метру, добавляя по каплям 25% раствор аммиака или уксусную кислоту.

Раствор устойчив в течение 3-х месяцев при комнатной температуре.

9.4 Пробоподготовка образцов для определения валового содержания металлов

Для определения содержания металлов используются образцы, высушенные до воздушно-сухого состояния. Для этого влажные пробы насыпают в чашки Петри и помещают в вытяжной шкаф на несколько часов.

Высушенную пробу измельчают пестиком, тщательно перемешивают и сокращают квартованием до средней пробы массой не менее 50 г. Пробы растительного происхождения допускается резать ножницами или ножом.

Около 20 граммов усредненной пробы измельчают в агатовой ступке, просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм. На бумагу кальку или в стаканчик для взвешивания берут навеску просеянного образца не менее 0,250 г, количественно переносят в стакан для микроволновой печи, добавляют 10 см^3 концентрированной азотной кислоты, прикрывают часовым стеклом и оставляют в вытяжном шкафу на 2–3 часа. Затем осторожно добавляют около 10 см^3 бидистиллированной воды,

подготовленные стаканы помещают в микроволновую печь и проводят разложение по оптимальному режиму, выбранному лабораторией для конкретных типов образцов. По окончании разложения пробы охлаждают, не открывая стаканов, приблизительно до комнатной температуры, после чего раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Стенки стакана обмывают бидистиллированной водой и сливают её в ту же мерную колбу, доводя объем раствора до метки. Подготовленный для анализа образец переносят в пластиковую пробирку. При необходимости раствор фильтруют через бумажный фильтр «белая лента».

Вместо микроволнового разложения можно применить кислотное разложение открытым способом в стеклянном стакане на песчаной бане или электроплитке. Навеску пробы помещают в термостойкий стакан, добавляют азотную кислоту, закрывают часовым стеклом, помещают на песчаную баню, доводят до кипения и кипятят не менее 20 минут. Затем к пробе по каплям приливают 5–10 $см^3$ концентрированной перекиси водорода при перемешивании и кипятят еще 15–30 минут (до полного растворения пробы). После охлаждения до комнатной температуры пробу переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят объем до метки бидистиллированной водой. При необходимости раствор фильтруют через бумажный фильтр «белая лента».

Раствор пробы устойчив в течение 2 месяцев при комнатной температуре.

Примечание: *Для проб растительного происхождения предпочтительно брать навеску не менее 1,00 г*

9.5 Пробоподготовка образцов для определения общего калия

Минерализацию пробы для определения содержания общего калия проводят по методу Кьельдаля согласно ГОСТ 26718. Затем к 50 $см^3$ раствора, полученного после минерализации пробы, добавляют 2,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и нагревают смесь в термостойком стакане на песчаной бане в течение 20–25 минут. При необходимости остывший до комнатной температуры раствор доводят до начального объёма бидистиллированной водой и фильтруют через бумажный фильтр «белая лента»

Раствор пробы устойчив в течение 2 месяцев при комнатной температуре.

9.6 Пробоподготовка образцов для определения содержания подвижных форм металлов

Подвижные формы элементов из анализируемых образцов извлекаются различными экстрагентами: ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4,8; раствором 1 моль/$дм^3$ HNO_3, раствором 5 моль/$дм^3$ HNO_3,

раствором 1 моль/дм^3 ацетата аммония. Экстракцию проводят из отдельных навесок пробы.

9.6.1 *Приготовление вытяжки 1 моль/дм^3 раствором азотной кислоты*

Около 20 граммов усредненной пробы измельчают в агатовой ступке, просеивают через сито с диаметром отверстий 2,0–2,5 мм. Навеску образца 5,00 г помещают в колбу Эрленмейера вместимостью 100-120 см^3 и добавляют 50 см^3 раствора 1 моль/дм^3 азотной кислоты. Горлышко колбы затягивают парафиновой лентой и взбалтывают суспензию на шейкере в течение 1 часа в режиме 100–110 качаний в минуту. Вытяжку фильтруют через фильтр «белая лента» в колбу или пластиковую пробирку вместимостью 50 см^3. Перед фильтрованием пробу с экстрагентом интенсивно перемешивают и переносят на фильтр по возможности полностью. Объём раствора до метки не доводят, и определение элементов выполняют из полученного объёма фильтрата.

Срок хранения подготовленной вытяжки – 2 месяца при комнатной температуре.

9.6.2 *Приготовление вытяжки ацетатно-аммонийным буферным раствором pH 4,8*

Около 20 граммов усредненной пробы измельчают в агатовой ступке, просеивают через сито с сеткой 2,0 - 2,5 мм. Навеску образца 5,00 г помещают в колбу Эрленмейера вместимостью 100–120 см^3 и добавляют 25 см^3 ацетатно-аммонийного буферного раствора pH 4,8. Горлышко колбы затягивают парафиновой лентой и взбалтывают суспензию на шейкере в течение 1 часа со скоростью перемешивания 100–110 качаний в минуту. Раствор аккуратно декантируют на двойной складчатый фильтр «белая лента» и собирают в колбу или пластиковую пробирку вместимостью 50 см^3. К оставшемуся осадку добавляют ещё 25 см^3 ацетатно-аммонийного буферного раствора и взбалтывают суспензию повторно на шейкере в течение 1 часа. Перед фильтрованием пробу с экстрагентом интенсивно перемешивают и переносят на фильтр по возможности полностью. Объём раствора до метки не доводят, и определение элементов выполняют из полученного объёма фильтрата.

Срок хранения подготовленной вытяжки – 2 месяца при комнатной температуре.

9.6.3 *Приготовление вытяжки 5 моль/дм^3 раствором азотной кислотой*

Около 20 г усредненной пробы измельчают в агатовой ступке, просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм. Навеску просеянной фракции 5,00 г помещают в колбу Эрленмейера вместимостью 100–120 см^3. К пробе добавляют 25 см^3 5 моль/дм^3 азотной кислоты, вращательными

движениями смачивают и перемешивают пробу. Колбу накрывают часовым стеклом, ставят на песчаную баню и выдерживают в течение 3-х часов при слабом кипении раствора. Пробу с раствором необходимо перемешивать через каждый час нагревания круговыми движениями колбы. После охлаждения приблизительно до комнатной температуры пробу фильтруют через бумажный фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Промывают пробу в конической колбе бидистиллированной водой (приблизительно 30 см^3), фильтруют в ту же мерную колбу, доводя до метки объём раствора.

Срок хранения подготовленной вытяжки – 2 месяца при комнатной температуре.

9.7 Пробоподготовка образцов для определения обменных катионов

9.7.1 *Приготовление вытяжки 1 моль/дм^3 раствором ацетата аммония*

Около 20 г усредненной пробы растирают в агатовой ступке и просеивают через сито с диаметром отверстий 2,0–2,5 мм. Навеску просеянной фракции 5,00 г помещают в колбу Эрленмейера вместимостью 100–120 см^3. Добавляют такое количество 1 моль/дм^3 раствора ацетата аммония, чтобы раствор покрыл навеску слоем приблизительно в 1 см. Колбу осторожно встряхивают вручную приблизительно 30 секунд, дают осадку осесть на дно, и декантируют раствор через бумажный фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 250 см^3. К оставшемуся осадку добавляют следующую такую же порцию 1 моль/дм^3 раствора ацетата аммония, перемешивают вручную и снова декантируют в мерную колбу. Операцию повторяют до тех пор, пока не будет собрано 250 см^3 фильтрата.

При определении обменного кальция или магния собирают ещё 50 см^3 фильтрата в отдельную мерную колбу для проверки полноты вытеснения элементов. Определение содержания кальция или магния проводят в обоих колбах, затем результаты суммируют. Содержание кальция или магния в последней порции вытяжки не должно превышать 15% от суммарного содержания металлов. В противном случае процедуру проверки полноты вытеснения повторяют.

Срок хранения подготовленной вытяжки – 2 месяца при комнатной температуре.

Примечание 1: Обменные формы металлов за исключением кальция и магния определяют из основной порции фильтрата (250 см^3)

Примечание 2 Для пересчета результатов анализа воздушно-сухой пробы на абсолютно сухой образец дополнительно определяют влажность исследуемых проб, например, по ГОСТ 26713-85

10 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ
(метод 1)

Настоящий раздел устанавливает методику определения массовых концентраций алюминия, железа, кобальта, марганца, меди, никеля, стронция, титана, хрома, кадмия, молибдена, сурьмы, свинца, мышьяка, цинка, кальция, магния, калия и натрия методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Диапазон определяемых содержаний приведен в таблице 1, приписанные характеристики погрешности в таблице 2.

Метод основан на измерении интенсивности излучения атомов определяемых элементов, возникающего при распылении анализируемой пробы в аргоновую плазму, возбуждаемую магнитным полем. Пробы распыляют с помощью специального распылителя, при этом образующийся аэрозоль с потоком аргона поступает в плазменную горелку.

Для каждого элемента выбирают 1-3 характеристические линии различной интенсивности. За аналитический сигнал принимается разница интенсивности спектральной линии элемента и фона.

10.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

10.1.1 Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ICAP 6300 Duo (Thermo Electron) или любой другой с аналогичными характеристиками.

10.1.2 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов алюминия, 1г/дм^3.

10.1.3 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов железа, 1г/дм^3.

10.1.4 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов кобальта, 1г/дм^3.

10.1.5 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов марганца, 1г/дм^3.

10.1.6 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов меди, 1г/дм^3.

10.1.7 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов никеля, 1г/дм^3.

10.1.8 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов стронция, 1г/дм^3

10.1.9 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов титана, 1г/дм^3.

10.1.10 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов хрома, 1г/дм^3.

10.1.11 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов цинка, 1г/дм^3.
10.1.12 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов кадмия, 1г/дм^3.
10.1.13 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов молибдена, 1г/дм^3.
10.1.14 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов мышьяка, 1г/дм^3.
10.1.15 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов свинца, 1г/дм^3.
10.1.16 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов сурьмы, 1г/дм^3.
10.1.17 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов кальция, 1г/дм^3.
10.1.18 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов магния, 1г/дм^3.
10.1.19 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов натрия, 1г/дм^3.
10.1.20 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов калия, 1г/дм^3.
10.1.21 Колбы мерные вместимостью 10, 25 см^3, по ГОСТ 1770, 2 класс точности.
10.1.22 Дозаторы пипеточные переменного или фиксированного объема на 0,1-2,5 см^3, например модели Biohit Proline или Eppendorf.
10.1.23 Флаконы пластиковые для хранения стандартных и градуировочных растворов вместимостью 25-50 см^3.
10.1.24 Холодильник бытовой любого типа.
10.1.25 Средства измерений и вспомогательное оборудование по п. 9.1.

10.2 Реактивы и материалы

10.2.1 Аргон газообразный, высший сорт, по ГОСТ 10157.
10.2.2 Реактивы и материалы по п. 9.2.

Допускается использовать средства измерений, вспомогательное оборудование, лабораторную посуду, реактивы и материалы с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных, в том числе импортные аналоги

10.3 Подготовка к выполнению измерений

10.3.1 *Подготовка аппаратуры*

Подготовку ИСП-спектрометра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации Рекомендуемые условия измерений для ИСП-спектрометра ICAP 6300 приведены в таблице 4.

Таблица 4

Рекомендуемые условия определения на ИСП-спектрометре ICAP 6300

Характеристика	Значение характеристики
Давление на распылитель	160-180 кПа
Скорость перистальтического насоса	45 оборотов/мин
Время интегрирования	30 сек
Коррекция фона	автоматическая
Наименование элемента	**Длина волны, нм**
Алюминий	308,215 ; 396,152
Железо	238,204 ; 259,940
Кобальт	228,616
Марганец	257,610 ; 259,373
Медь	324,754 ; 327,396
Никель	231,604
Стронций	346,446 ; 407,771 , 421,552
Титан	323,452 ; 334,941
Хром	267,716 ; 283,563 ; 205,552
Цинк	213,856 ; 206,200
Кадмий	226,502
Молибден	203,844
Мышьяк	189,042 ; 193,759
Свинец	220,353
Сурьма	206,833
Кальций	315,887
Магний	279,079 ; 279,553
Калий	766,490
Натрий	588,995 , 330,237

10.3.2 ***Приготовление растворов***

10.3 2 1 Приготовление 5% (v/v) раствора азотной кислоты

В мерной колбе вместимостью 1 дм^3 к небольшому количеству бидистиллированной воды прибавляют 50 см^3 концентрированной азотной кислоты, отмеренные цилиндром, доводят объем до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 3 месяца при комнатной температуре.

10 3.2 2 Приготовление основного градуировочного раствора (алюминия, железа, кобальта, марганца, меди, никеля, стронция, титана, хрома, кадмия, молибдена, сурьмы, свинца, мышьяка, цинка, кальция, магния, калия, натрия) с концентрацией 10 мг/дм^3

Основной многоэлементный раствор смеси определяемых элементов готовят из соответствующих государственных стандартных образцов водных

растворов ионов металлов в соответствии с рекомендацией их инструкций по применению. Поочередно отбирают аликвоту каждого стандартного раствора и помещают в одну мерную колбу.

Примечание: *Все используемые градуировочные растворы можно готовить как для смеси элементов, так и для каждого элемента отдельно*

1 $см^3$ стандартного раствора (ГСО), содержащего 1 $мг/см^3$ металла, с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Доводят до метки 5% (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 10 $мг/дм^3$ каждого металла. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре (2–10)°С.

10.3.2.3 Приготовление рабочего градуировочного раствора (алюминия, железа, кобальта, марганца, меди, никеля, стронция, титана, хрома, кадмия, молибдена, сурьмы, свинца, мышьяка, цинка, кальция, магния, калия, натрия) с концентрацией 2,5 мг/дм^3.

25 $см^3$ основного градуировочного раствора (10 $мг/дм^3$) с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем до метки 5% (v/v) раствором азотной кислоты. Полученный градуировочный раствор содержит 2,5 $мг/дм^3$ каждого металла. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре (2–10)°С.

10 3.2.4 Приготовление градуировочного раствора (алюминия, железа, кобальта, марганца, меди, никеля, стронция, титана, хрома, кадмия, молибдена, сурьмы, свинца, мышьяка, цинка, кальция, магния, калия, натрия) с концентрацией 0,25 мг/дм^3.

5 $см^3$ рабочего градуировочного раствора с концентрацией 2,5 $мг/дм^3$ с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и доводят объем до метки 5% (v/v) раствором азотной кислоты. Полученный градуировочный раствор содержит 0,25 $мг/дм^3$ каждого металла. Срок хранения раствора – 14 дней при температуре (2–10)°С.

Примечание: *Допускается для градуировки ИСП-спектрометра пользоваться многоэлементными стандартными растворами, например, Merck Standard ICP 23 elements*

10.3.3 *Установление градуировочной характеристики*

Распыляют градуировочные растворы в порядке возрастания массовой концентрации определяемых элементов в аргоновую плазму и регистрируют интенсивность излучения для каждого элемента при требуемой длине волны.

Для построения градуировочной характеристики используют не менее двух градуировочных растворов.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость показаний прибора от количества определяемого элемента, устанавливают по среднеарифметическим результатам не менее трех измерений для каждой точки с использованием стандартного программного обеспечения спектрометра. «Холостой» раствор – раствор азотной кислоты (см. п. 10.3.2.1.), используемый для приготовления градуировочных растворов.

Контроль градуировочных характеристик проводится через каждые 25–30 проб. Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики составляет 10%.

10.3.4 ***Подготовка пробы***

Метод измерения предполагает перевод металлов из твердых объектов в раствор пробы. Подготовку пробы для анализа проводят по п. 9 в зависимости от цели исследования.

10.4 Выполнение измерений

Пробы анализируют на приборе в оптимальных условиях. Раствор подготовленной пробы распыляют в аргоновую плазму. Регистрируют эмиссию для каждого элемента при требуемой длине волны не менее трех раз, по среднему значению рассчитывают содержание элемента в пробе при помощи программного обеспечения прибора.

10.5 Вычисление результатов измерений

В случае разбавления пробы содержание металла в растворе (X, мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$X = A \times V_1 / V$$

A - содержание металла в анализируемой пробе, найденное по градуировочному графику; мг/дм^3;

V_1 - объем колбы, в которой проводили разбавление, см^3;

V - объем пробы для разбавления, см^3.

Вычисление результатов измерений металлов в исходной пробе проводят в соответствии с разделом 14.

11 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

(метод 2)

Настоящий раздел устанавливает методику определения массовых концентраций алюминия, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, мышьяка, никеля, свинца, стронция, сурьмы, титана, урана, хрома, и цинка методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Диапазон

определяемых содержаний приведен в таблице 1, приписанные характеристики погрешности в таблице 2.

Метод основан на измерении сигнала, образуемого однозарядными ионами определяемых элементов, возникающего при распылении анализируемой пробы в аргоновую плазму. Селективность измерения обеспечивается квадрупольным масс-анализатором, в котором происходит разделение определяемых элементов по отношению массы атома к заряду.

11.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

11.1.1 Квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Elan 6100 (Perkin Elmer) *или любой другой с аналогичными* характеристиками.

11.1.2 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов алюминия, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, мышьяка, никеля, свинца, стронция, сурьмы, титана, хрома, цинка по п. 10.1.

11.1.3 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов урана, 1 г/дм^3.

11.1.4 Аттестованный раствор родия с концентрацией 1000 мг/дм^3, например, High-Purity Standarts.

11.1.5 Колбы мерные вместимостью 10; 25 см^3, по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

11.1.6 Дозаторы пипеточные на 0,1–2,5 см^3, например, модели Biohit Proline или Eppendorf.

11.1.7 Флаконы пластиковые для хранения стандартных растворов вместимостью 25-50 см^3.

11.1.8 Холодильник бытовой любого типа.

11.1.9 Средства измерений и вспомогательное оборудование по п. 9.1.

11.2 Реактивы и материалы

11.2.1 Аргон газообразный, высший сорт, по ГОСТ 10157.

11.2.2 Растворы для оптимизации масс-спектрометра (например, для прибора ELAN 6100 рекомендуется использовать раствор с концентрацией Rh, Mg, Pb, Ce, Ba 10 мкг/дм^3, раствор с концентрацией Co, Be, In 10 мкг/дм^3 и раствор с концентрацией Mg 200 мкг/дм^3 в 2% азотной кислоте).

11.2.3 Реактивы и материалы по п. 9.2.

Допускается использовать средства измерений, вспомогательное оборудование, лабораторную посуду, реактивы и материалы с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных, в том числе импортные аналоги

11.3 Подготовка к выполнению измерений

11.3.1 *Подготовка аппаратуры*

Включение и настройку масс-спектрометра проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Основные рекомендуемые параметры процедуры измерений на масс-спектрометре Elan 6100:

- мощность ВЧ-генератора, кВт - 1,0–1,2
- расход плазмообразующего потока аргона, $дм^3$/мин - 12–20
- расход вспомогательного потока аргона, $дм^3$/мин - 1,0.

Для достижения максимальной чувствительности масс-спектрометра проводят оптимизацию рабочих параметров (давление газа на распылитель, напряжение на линзе, уровень образования оксидов) в соответствии с программным обеспечением прибора и с использованием растворов для оптимизации. Прибор выдерживается во включенном состоянии с зажженной плазмой в течение 30 минут с целью стабилизации режима работы.

11.3.2 *Приготовление растворов*

11.3.2.1 Приготовление 5% (v/v) раствора азотной кислоты.
См. п. 10.3.2.1.

11.3.2 2 Приготовление раствора родия (Rh) с концентрацией 2,5 мг/$дм^3$ (внутренный стандарт).

1 $см^3$ стандартного раствора родия с концентрацией 1000 мг/$дм^3$ вносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки 5% (v/v) раствором азотной кислоты. Полученный основной раствор содержит 10 мг/$дм^3$ родия. Раствор устойчив 6 месяцев при температуре (2–10)°С.

2,5 $см^3$ основного раствора вносят в мерную колбу объемом 10 $см^3$ и доводят до метки 5% (v/v) раствором азотной кислоты. Полученный раствор родия с концентрацией 2,5 мг/$дм^3$ устойчив в течение 3 месяцев при температуре (2–10)°С.

11 3 2 3 Приготовление основного градуировочного раствора (алюминия, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, мышьяка, никеля, свинца, стронция, сурьмы, титана, урана, хрома, и цинка) с концентрацией 10 мг/$дм^3$

Основной многоэлементный раствор смеси определяемых элементов готовят из соответствующих государственных стандартных образцов водных растворов ионов металлов в соответствии с рекомендацией их инструкций по применению. Поочередно отбирают аликвоту каждого стандартного раствора и помещают в одну мерную колбу.

Примечание: Все используемые градуировочные растворы можно готовить как для смеси элементов, так и для каждого элемента отдельно

1 $см^3$ стандартного раствора (ГСО), содержащего 1 $мг/см^3$ металла, с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Доводят до метки 5% (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 10 $мг/дм^3$ каждого эдемента. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре (2–10)°С.

11.3 2 4 Приготовление рабочего градуировочного раствора (алюминия, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, мышьяка, никеля, свинца, стронция, сурьмы, титана, урана, хрома, и цинка) с концентрацией 0,50 $мг/дм^3$.

5 $см^3$ основного градуировочного раствора, содержащего 10 $мг/дм^3$ металла, с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Доводят до метки 5% (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный рабочий градуировочный раствор содержит 0,50 $мг/дм^3$ каждого элемента. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре (2–10)°С.

11.3 2.5 Приготовление градуировочного раствора (алюминия, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, мышьяка, никеля, свинца, стронция, сурьмы, титана, урана, хрома, и цинка) с концентрацией 0,10 $мг/дм^3$.

0,25 $см^3$ основного градуировочного раствора, содержащего 10 $мг/дм^3$ каждого элемента, с помощью пипеточного дозатора переносят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$. Доводят до метки 5% (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный градуировочный раствор содержит по 0,10 $мг/дм^3$ каждого элемента. Раствор устойчив в течение 14 дней при температуре (2–10)°С.

11.3.2 6 Приготовление градуировочного раствора (алюминия, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, мышьяка, никеля, свинца, стронция, сурьмы, титана, урана, хрома, и цинка) с концентрацией 0,050 $мг/дм^3$.

2,5 $см^3$ градуировочного раствора, содержащего 0,50 $мг/дм^3$ каждого элемента, с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$. Доводят до метки 5% (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный градуировочный раствор содержит по 0,050 $мг/дм^3$ каждого элемента. Раствор устойчив в течение 14 дней при температуре (2–10)°С.

Примечание: Допускается использовать импортные многоэлементные стандартные растворы, например, Merck Standard ICP 23 elements, Perkin-Elmer Standard 21 elements, High Purity Standard 32 elements

11.3.3 *Установление градуировочной характеристики*

Перед проведением измерений к градуировочным растворам и «холостому» раствору добавляют раствор Rh с концентрацией 2,5 $мг/дм^3$

(внутренний стандарт) из расчета 0,1 см^3 раствора внутреннего стандарта на 5 см^3 измеряемого раствора. В качестве «холостого» раствора используют 5% (v/v) раствор азотной кислоты.

Определение элементов в растворах проводят в рамках процедуры сканирования в соответствии с программным обеспечением масс-спектрометра.

Для построения градуировочной характеристики используют не менее двух градуировочных растворов.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость показаний прибора от количества определяемого элемента, устанавливают по среднеарифметическим результатам не менее двух измерений для каждой точки с помощью программного обеспечения масс-спектрометра.

Контроль стабильности градуировочных характеристик или перекалибровка проводится через каждые 15–20 проб. Норматив контроля устанавливается лабораторией при внедрении методики.

11.3.4 ***Подготовка пробы***

Метод измерения предполагает перевод металлов из твердых объектов в раствор пробы. Подготовку пробы для анализа проводят по п. 9 в зависимости от цели исследования.

11.4 Выполнение измерений

Для снижения солесодержания матрицы перед измерением валового содержания элементов пробы разбавляют минимум в 2 раза, при определении обменных форм – минимум в 2 раза, ацетатно-аммонийную вытяжку разбавляют минимум в 5 раз, азотнокислую вытяжку – минимум в 10 раз. Для разбавления проб используют 5% (v/v) раствор азотной кислоты. Затем к каждой разбавленной пробе, в том числе «холостой», добавляют раствор внутреннего стандарта из расчета 0,1 см^3 раствора Rh с концентрацией 2,5 мг/дм^3 на 5 см^3 измеряемого раствора.

«Холостую» пробу готовят параллельно с анализируемой, и она содержит те же реактивы и в тех же количествах, что и анализируемая проба.

Определение элементов в пробах проводят в рамках процедуры сканирования в соответствии с программным обеспечением масс-спектрометра.

11.5 Вычисление результатов измерений

Содержание металла в растворе пробы (X, мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$X = A \times V_1 / V$$

A - содержание металла в анализируемой пробе, найденное по градуировочному графику, мг/дм^3;

V_1 - объем колбы, в которой проводили разбавление, $см^3$;

V - объем пробы для разбавления, $см^3$.

Вычисление результатов измерений металлов в исходной пробе проводят в соответствии с разделом 14.

12 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ (метод 3)

Настоящий раздел устанавливает методику определения массовых концентраций мышьяка, никеля, хрома, кадмия, кобальта, меди, свинца, сурьмы, молибдена методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией.

Метод основан на измерении интенсивности поглощения излучения резонансной длины волны атомным паром определяемого элемента, образующимся в результате электротермической атомизации пробы в графитовой печи спектрометра.

Данный метод позволяет определять массовые содержания элементов в диапазоне концентраций в соответствии с таблицей 1.

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, указанных в таблице 2.

12.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

12.1.1 Атомно-абсорбционный спектрометр Solaar MQZ, Solaar 989 QZ (Thermo), Analyst 600 (Perkin Elmer) с электротермическим атомизатором и Зеемановской коррекцией неселективного поглощения или любой другой с аналогичными характеристиками.

12.1.2 Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водных растворов мышьяка, никеля, хрома, кадмия, меди, кобальта, свинца, сурьмы, молибдена по п. 10.1.

12.1.3 Колбы мерные вместимостью 10; 25 $см^3$, по ГОСТ 1770, 2 класс точности.

12.1.4 Дозаторы пипеточные на 0,1-2,5 $см^3$, например, модели Biohit Proline или Eppendorf.

12.1.5 Флаконы пластиковые для хранения стандартных растворов вместимостью 25-50 $см^3$.

12.1.6 Средства измерений и вспомогательное оборудование по п. 9.1.

12.2 Реактивы и материалы

12.1.1 Раствор нитрата палладия 1% или палладий металлический, порошок, 99,94% чистоты по ГОСТ 14836.

12.1 2 Раствор нитрата магния 10% или магний азотнокислый шестиводный, $Mg(NO_3)_2*6H_2O$, ч.д.а. по ГОСТ 11088.

12.1.3 Аргон газообразный, высший сорт, по ГОСТ 10157.
12.1.4 Реактивы и материалы по п. 9.2.

Допускается использование средств измерений, вспомогательного оборудования, лабораторной посуды, реактивов и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных, в том числе импортных аналогов.

12.3 Подготовка к выполнению измерений

12.3.1 *Подготовка аппаратуры*

Подготовку атомно-абсорбционного спектрометра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Оптимальные режимы определения элементов подбираются индивидуально для каждого прибора и типа графитовых атомизаторов. Рекомендуемые условия определения на спектрометрах Analyst 600 и Solaar MQZ приведены в таблице 5.

Таблица 5

Рекомендуемые условия определения на спектрометрах Aanalyst 600 и Solaar MQZ

Наименование элемента	Длина волны, нм	Aanalyst 600				Solaar MQZ			
		Объем модификатора матрицы, мм^3		Параметры печи, T°C		Объем модификатора матрицы, мм^3		Параметры печи, T°C	
		Pd	Mg	Озоление	Атомизация	Pd	Mg	Озоление	Атомизация
Мышьяк	193,7	3	3	1100	2200	2	2	1200	2400
Никель	232,0	-	5	1100	2300	-	-	1100	2400
Хром	357,9	-	5	1400	2300	-	3	1250	2450
Медь	324,8	5	1	1200	2000	2	3	850	2100
Свинец	283,3	5	1	850	1900	-	5	800	1250
Кадмий	228,8	5	1	500	1500	2	-	750	1150
Кобальт	242,5	-	5	1200	2400	-	3	1200	2500
Сурьма	217,6	5	1	1300	2300	3	3	1200	2300
Молибден	313,3	5	2	1500	2500	5	3	1600	2550

В зависимости от типа используемых атомизаторов, степени износа контактных цилиндров и атомизаторов оптимальные температуры озоления и атомизации могут изменяться на 100–250 °С. Также возможен выбор спектральных линий с другими длинами волн.

12.3.2 *Приготовление растворов*

12 3 2 1 Приготовление 5% (v/v) раствора азотной кислоты
См. п. 10.3.2.1.

12.3.2.2 Приготовление основного градуировочного раствора металлов (мышьяка, никеля, хрома, меди, свинца, кадмия, кобальта, сурьмы, молибдена) с концентрацией 10 мг/дм^3.

Основной многоэлементный раствор смеси определяемых элементов готовят из соответствующих государственных стандартных образцов водных растворов ионов металлов в соответствии с рекомендацией их инструкций по применению. Поочередно отбирают аликвоту каждого стандартного раствора и помещают в одну мерную колбу.

Примечание: Все используемые градуировочные растворы можно готовить как для смеси элементов, так и для каждого элемента отдельно

0,5 см^3 стандартного раствора (ГСО), содержащего 1 мг/см^3 металла, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят объем раствора до метки 5% (v/v) раствором HNO_3 и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 10 мг/дм^3 металла. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре (2–10)°С.

12.3 2 3 Приготовление рабочего градуировочного раствора металлов (мышьяка, никеля, хрома, меди, свинца, кадмия, кобальта, сурьмы, молибдена) с концентрацией 1 мг/дм^3 (раствор А).

5 см^3 основного градуировочного раствора вносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят объем раствора до метки 5% (v/v) раствором HNO_3 и перемешивают. Концентрация металла в полученном рабочем градуировочном растворе А – 1 мг/дм^3. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре (2–10)°С.

12.3 2.4 Приготовление рабочего градуировочного раствора металлов (мышьяка, никеля, хрома, меди, свинца, кадмия, кобальта, сурьмы, молибдена) с концентрацией 0,1 мг/дм^3 (раствор Б)

5 см^3 рабочего градуировочного раствора А вносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят объем раствора до метки 5% (v/v) раствором HNO_3 и перемешивают. Концентрация каждого металла в полученном рабочем градуировочном растворе Б – 0,10 мг/дм^3. Срок хранения раствора – 14 дней при температуре (2–10)°С.

12 3.2.5 Приготовление рабочего градуировочного раствора металлов (мышьяка, никеля, хрома, меди, свинца, кадмия, кобальта, сурьмы, молибдена) с концентрацией 0,04 мг/дм^3 (раствор В)

1 см^3 рабочего градуировочного раствора А вносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3, доводят объем раствора до метки 5% (v/v) раствором HNO_3 и перемешивают. Концентрация каждого металла в полученном рабочем градуировочном растворе В – 0,040 мг/дм^3 Срок хранения раствора – 14 дней при температуре (2–10)°С.

Шкалу градуировочных растворов определяемого элемента для построения градуировочной характеристики готовят в соответствии с таблицей 6 или с помощью автосамплера. При использовании автосамплера допускается готовить меньшие объемы рабочих градуировочных растворов.

Градуировочные растворы с концентрацией менее 0,040 мг/дм^3 используют в день приготовления.

Таблица 6

Приготовление градуировочных растворов металлов
(в мерных колбах вместимостью 10 см^3)

Наименование элемента	Объем рабочего градуировочного раствора А (1 мг/дм^3), см^3 *Объем рабочего градуировочного раствора Б (0,1 мг/дм^3), см^3 Концентрация металла, мг/дм^3				
медь, кобальт, никель, хром, молибден	0,20* 0,002	0,50* 0,005	1,0* 0,010	0,25 0,025	0,40 0,040
свинец	0,20* 0,002	1,0* 0,010	2,0* 0,020	0,50 0,050	1,0 0,100
мышьяк, сурьма	0,50* 0,005	1,0* 0,010	2,5* 0,025	0,50 0,050	1,0 0,100
кадмий	0,10* 0,0010	0,20* 0,0020	0,30* 0,0030	0,40* 0,0040	0,50* 0,0050

12 3 2 6 Приготовление раствора нитрата магния (модификатора матрицы)

5,19 г соли магния $Mg(NO_3)_2*6H_2O$ растворяют в 100 см^3 бидистиллированной воды. Раствор содержит 30 мг/см^3 $Mg(NO_3)_2$. Срок хранения полученного основного раствора модификатора матрицы – 1 год при температуре (2–10)°С.

Для приготовления рабочего раствора модификатора 5 см^3 основного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят объем раствора до метки 5% (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Рабочий раствор модификатора содержит 3 мг/см^3 $Mg(NO_3)_2$. Срок хранения раствора – 6 месяцев при (2–10)°С.

Примечание: *Допускается использовать в качестве основного раствор нитрата магния (C_{Mg} = 10000 мг/дм^3), например, производства фирмы Perkin-Elmer*

12 3 2 7 Приготовление раствора палладия (модификатора матрицы)

1 г металлического палладия помещают в термостойкий химический стакан вместимостью 25 см^3, добавляют 5 см^3 концентрированной азотной кислоты и нагревают на электроплитке с закрытой спиралью до полного растворения палладия. По охлаждении раствор количественно фильтруют в

мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят объем до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения полученного основного 1%-ного раствора модификатора матрицы при температуре (2–10)°С не ограничен.

Рабочий раствор палладиевого модификатора (0,1%) готовят разбавлением основного раствора в 10 раз 5% (v/v) раствором азотной кислоты. Срок хранения раствора – 6 месяцев при температуре (2–10)°С.

Примечание: Допускается использовать в качестве основного 1 %-ный раствор палладия в азотной кислоте, например, производства фирмы Perkin-Elmer.

12.3.3 *Установление градуировочной характеристики*

Измеряют абсорбцию градуировочных растворов в порядке возрастания массовой концентрации определяемого элемента.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость показаний прибора от количества определяемого элемента ($мг/дм^3$), устанавливают по среднеарифметическим результатам двух измерений для каждой точки. Для построения градуировочной характеристики берут не менее пяти точек. «Холостым» раствором считают 5% (v/v) раствор азотной кислоты, используемый для приготовления градуировочных растворов.

Контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляется через каждые 15–20 проб. Норматив контроля устанавливает лаборатория при внедрении методики.

12.3.4 *Подготовка пробы*

Метод измерения предполагает перевод металлов из твердых объектов в раствор пробы. Подготовку пробы для анализа проводят по п. 9 в зависимости от цели исследования.

12.4 Выполнение измерений

Пробы анализируют на приборе в оптимальных условиях, например, указанных в п. 12.3.1.

В каждом случае проводят два параллельных измерения и по среднему арифметическому значению автоматически рассчитывается концентрация элемента в растворе пробы.

Примечание: Для устранения влияния матрицы определение содержания мышьяка рекомендуется проводить методом стандартных добавок (используя программное обеспечение спектрометра)

Если измеренная величина сигнала абсорбции выходит за пределы градуировочного графика, то пробы разбавляют 5% (v/v) раствором азотной кислоты.

12.5 Вычисление результатов измерений

В случае разбавления пробы содержание металла (X, мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$X = A \times V_1 / V$$

A - содержание металла в анализируемой пробе, найденное по градуировочному графику, мг/дм^3;

V_1 - объем колбы, в которой проводили разбавление, см^3;

V - объем пробы для разбавления, см^3.

Вычисление результатов измерений металлов в исходной пробе проводят в соответствии с разделом 14.

13 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ (метод 4)

Настоящий раздел устанавливает методику определения массовой концентрации железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома, цинка, кальция, магния и стронция методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии; натрия и калия методом атомно-эмиссионной спектрометрии в пламени.

Метод ПААС основан на измерении интенсивности поглощения излучения резонансной длины волны атомным паром определяемого элемента, образующимся в результате атомизации пробы в пламени горелки спектрометра.

Измерение содержания натрия и калия проводится в режиме эмиссии. Для подавления ионизации элементов используется спектроскопический буфер – раствор соли цезия.

Измерение содержания других элементов проводится в режиме абсорбции. При измерении содержания кальция, магния и стронция в качестве спектроскопического буфера применяется раствор соли лантана. Для других элементов использование спектроскопического буфера не требуется.

Данный метод позволяет определять массовые содержания элементов в диапазоне концентраций в соответствии с таблицей 1.

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, указанных в таблице 2.

13.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

13.1.1 Атомно-абсорбционный спектрометр AAS 3300 (Perkin-Elmer), или Solaar S4 (Thermo Electron) с пламенным атомизатором и D_2-коррекцией фона, или любой другой с аналогичными характеристиками

13.1.2 Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома, цинка, кальция, магния, стронция, натрия, калия, 1 г/дм^3, по п. 10.1.
13.1.3 Пипетки градуированные вместимостью 1; 2; 5; 10; 25 см^3 по ГОСТ 20292, 2 класс точности.
13.1.4 Флаконы пластиковые для хранения стандартных растворов вместимостью 25-30 см^3.
13.1.5 Холодильник бытовой любого типа.
13.1.6 Средства измерений и вспомогательное оборудование по п. 9.1.

13.2 Реактивы и материалы

13.2.1 Лантан хлористый семиводный, $LaCl_3*7H_2O$, х.ч., ТУ 6-09-4773.
13.2.2 Цезий азотнокислый, $CsNO_3$, х.ч., ТУ 6-09-437.
13.2.3 Кислота соляная, конц. (d=1,18 г/см^3), HCl, о.с.ч., ГОСТ 3118, или фиксаналы соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм^3.
13.2.4 Ацетилен растворенный газообразный по ГОСТ 5457.
13.2.5 Сжатый воздух по ТУ 6-21.
13.2.6 Реактивы и материалы по п. 9.2.

Допускается использовать средства измерений, вспомогательное оборудование, лабораторную посуду, реактивы и материалы с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных, в том числе импортные аналоги

13.3 Подготовка к выполнению измерений

13.3.1 *Подготовка аппаратуры*

Подготовку атомно-абсорбционного спектрометра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. В таблице 7 приведены наиболее часто используемые характеристические длины волн определяемых элементов. Расход газов, ширина щели, скорость распыления растворов оптимизируется для каждого прибора индивидуально.

Таблица 7

Рекомендуемые условия определения металлов на спектрометре AAS 3300 (PerkinElmer)

Наименование элемента	Длина волны, нм	Характер пламени	D_2 корректор фона
Кальций	422,7	окислительное	выкл
Магний	285,2	окислительное	вкл.
Стронций	460,7	окислительное	выкл
Кобальт	240,7	окислительное	вкл
Никель	232,0	окислительное	вкл
Медь	324,0	окислительное	выкл
Цинк	213,9	окислительное	вкл

Наименование элемента	Длина волны, нм	Характер пламени	D_2 корректор фона
Хром	357,9	восстановительное	выкл.
Марганец	279,5	окислительное	вкл.
Железо	248,3	окислительное	вкл
Кадмий	228,8	окислительное	вкл
Свинец	283,3	окислительное	вкл
Калий	766,5	окислительное	выкл.
Натрий	589,0	окислительное	выкл.

13.3.2 ***Приготовление растворов***

13.3.2 1 Приготовление 5% (v/v) раствора азотной кислоты

См. п. 10.3.2.1.

13 3 2 2 Приготовление 1% (v/v) раствора азотной кислоты

В мерной колбе вместимостью 1 дм^3 к небольшому количеству бидистиллированной воды прибавляют 10 см^3 концентрированной азотной кислоты, доводят объем до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 3 месяца при комнатной температуре.

13 3.2 3 Приготовление ~0,1 моль/дм^3 раствора соляной кислоты

В мерной колбе вместимостью 1 дм^3 к небольшому количеству бидистиллированной воды прибавляют 8 см^3 концентрированной соляной кислоты, доводят объем до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают.

При использовании фиксаналов соляной кислоты содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора – 3 месяца при комнатной температуре.

13.3 2 4 Приготовление раствора хлористого лантана (спектроскопического буфера для измерения концентрации кальция, магния и стронция)

25 г хлористого лантана ($LaCl_3*7H_2O$) растворяют в 50-60 см^3 0,1 моль/дм^3 раствора HCl, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки 0,1 моль/дм^3 раствором HCl.

В закрытом стеклянном сосуде раствор устойчив в течение 3 месяцев при комнатной температуре.

13 3 2 5 Приготовление градуировочных растворов кальция

10 см^3 раствора кальция (ГСО, 1 мг/см^3) с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 Доводят объем до метки 1% (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный

основной градуировочный раствор содержит 100 мг/дм^3 кальция. Срок хранения раствора – 2 месяца при температуре (2–10)°С.

5 см^3 основного градуировочного раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят объем до метки 1% (v/v) раствором азотной кислоты. Концентрация кальция в полученном рабочем растворе – 10 мг/дм^3. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре (2–10)°С.

Градуировочные растворы кальция готовят в соответствии с таблицей 8, добавляя в мерные колбы вместимостью 50 см^3 по 5 см^3 раствора соли лантана перед доведением объема до метки 1% (v/v) раствором азотной кислоты (в том числе для «холостого» раствора). Срок хранения растворов – 1 месяц при температуре (2–10)°С или 14 дней при комнатной температуре.

13.3.2.6 Приготовление градуировочных растворов магния

1 см^3 раствора магния (ГСО, 1 мг/см^3) с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Доводят объем до метки 1% (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 10 мг/дм^3 магния. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре (2–10)°С.

5 см^3 основного градуировочного раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят объем до метки 1% (v/v) раствором азотной кислоты. Концентрация магния в полученном рабочем растворе 1 мг/дм^3. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре (2–10)°С.

Градуировочные растворы магния готовят в соответствии с таблицей 9, добавляя в мерные колбы вместимостью 50 см^3 по 5 см^3 раствора соли лантана перед доведением объема до метки 1% (v/v) раствором азотной кислоты (в том числе для «холостого» раствора). Срок хранения растворов – 1 месяц при температуре (2–10)°С или 14 дней при комнатной температуре.

Примечание: Градуировочные растворы кальция и магния можно готовить в одной колбе в соответствии с таблицами 8 и 9

13 3.2.7 Приготовление градуировочных растворов стронция

5 см^3 раствора стронция (ГСО, 1 мг/см^3) с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Доводят объем до метки 1% (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 100 мг/дм^3 стронция. Срок хранения раствора – 2 месяца при температуре (2–10)°С.

5 см^3 основного градуировочного раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят объем до метки 1% (v/v) раствором азотной кислоты. Концентрация стронция в полученном рабочем растворе 10 мг/дм^3. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре (2–10)°С

Градуировочные растворы стронция готовят в соответствии с таблицей 10, добавляя в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ по 0,5 $см^3$ раствора соли лантана перед доведением объема до метки 1% (v/v) раствором азотной кислоты (в том числе для «холостого» раствора). Срок хранения растворов – 1 месяц при температуре (2–10)°С или 14 дней при комнатной температуре.

13.3 2.8 Приготовление основного градуировочного раствора железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка с концентрацией 100 мг/$дм^3$.

Основной градуировочный раствор железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка готовят из соответствующих ГСО водных растворов ионов металлов в соответствии с рекомендациями их инструкций по применению.

Поочередно отбирают аликвоту каждого стандартного раствора и помещают в одну мерную колбу.

***Примечание:** Все используемые градуировочные растворы можно готовить как для смеси элементов, так и для каждого элемента отдельно*

5 $см^3$ раствора ГСО (С=1 мг/$см^3$) переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Доводят объем до метки 5% (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор А содержит 100 мг/$дм^3$ каждого элемента. Срок хранения раствора – 2 месяца при температуре (2–10)°С.

Таблица 8

Приготовление шкалы градуировочных растворов кальция (50 $см^3$)

Номер градуировочного раствора	Холостой раствор	1	2	3	4	5	6
Объем р-ра хлористого лантана, $см^3$	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Объем основного раствора кальция (100 мг/$дм^3$), $см^3$				2,0	5,0	7,5	10,0
Объем рабочего раствора кальция, (10 мг/$дм^3$), $см^3$		1,0	5,0				
Концентрация градуировочного раствора кальция, мг/$дм^3$	0	0,20	1,0	4,0	10,0	15,0	20,0

Таблица 9

Приготовление шкалы градуировочных растворов магния (50 см^3)

Номер градуировочного раствора	Холостой раствор	1	2	3	4	5	6
Объем р-ра хлористого лантана, см^3	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Объем основного раствора магния, (10 мг/дм^3), см^3				5,0	10,0	20,0	25,0
Объем рабочего раствора магния, (1 мг/дм^3), см^3		2,0	5,0				
Концентрация градуировочного раствора магния, мг/дм^3	0	0,040	0,10	1,0	2,0	4,0	5,0

Таблица 10

Приготовление шкалы градуировочных растворов стронция (50 см^3)

Номер градуировочного раствора	Холостой раствор	1	2	3	4	5
Объем р-ра хлористого лантана, см^3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Объем рабочего раствора стронция, (10 мг/дм^3), см^3	0	0,5	2,5	5,0	10	20
Концентрация градуировочного раствора стронция, мг/дм^3	0	0,10	0,50	1,0	2,0	4,0

13.3 2 9 Приготовление рабочего градуировочного раствора железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка с концентрацией 10 мг/дм^3

10 см^3 основного градуировочного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Доводят объем до метки 5% (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Концентрация металлов в полученном рабочем градуировочном растворе Б - 10 мг/дм^3. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре (2–10)°С.

13 3 2 10 Приготовление рабочего градуировочного раствора железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля,свинца, хрома и цинка с концентрацией 1 мг/дм^3.

10 см^3 градуировочного раствора Б переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Доводят объем до метки 5% (v/v) раствором азотной кислоты и перемешивают. Концентрация металлов в полученном рабочем градуировочном растворе В – 1,0 мг/дм^3. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре (2–10)°С.

13.3 2 11 Приготовление серии градуировочных растворов железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля,свинца, хрома и цинка.

Серию градуировочных растворов готовят, добавляя в мерные колбы вместимостью 100 см^3 указанные в таблице 11 объемы рабочих градуировочных растворов. Срок хранения градуировочных растворов с концентрацией менее 1 мг/дм^3 – 14 дней при температуре (2-10)°С.

Таблица 11

Приготовление шкалы градуировочных растворов железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля,свинца, хрома и цинка

Наименование элемента	Объем градуировочного раствора Б (10 мг/дм^3), см^3					
	Концентрация металла в градуировочном растворе, мг/дм^3					
Железо	1,0	8,0	2,0*	4,0*	8,0*	10*
	0,10	0,80	2,0	4,0	8,0	10,0
Медь	1,0	5,0	10	2,0*	4,0*	5,0*
	0,10	0,50	1,0	2,0	4,0	5,0
Марганец	1,0	2,0	5,0	10	2,0*	5,0*
	0,10	0,20	0,50	1,0	2,0	5,0
Цинк	4**	2,0	4,0	10	2,0*	3,0*
	0,040	0,20	0,40	1,0	2,0	3,0
Никель	1,5	5,0	10	1,5*	2,0*	4,0*
	0,15	0,50	1,0	1,5	2,0	4,0
Кобальт	1,5	2,0	4,0	10	2,0*	3,0*
	0,15	0,20	0,40	1,0	2,0	3,0
Хром	2,0	5,0	10	2,5*	5,0*	10*
	0,20	0,50	1,0	2,5	5,0	10,0
Кадмий	5,0**	1,0	2,5	5,0	8,0	10
	0,05	0,10	0,25	0,50	0,80	1,0
Свинец	1,0	5,0	10	2,0*	4,0*	5,0*
	0,10	0,50	1,0	2,0	4,0	5,0

* - объем градуировочного раствора А (100 мг/дм^3), см^3,

** - объем градуировочного раствора В (1 мг/дм^3), см^3

13.3.2.12 Приготовление раствора нитрата цезия (спектроскопического буфера для измерения концентрации натрия и калия)

58 г нитрата цезия растворяют в стакане в 200–250 $см^3$ бидистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доводят объем до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают.

В закрытом стеклянном сосуде раствор устойчив в течение 3 месяцев при комнатной температуре.

13.3.2.13 Приготовление градуировочных растворов натрия и калия

5 $см^3$ стандартного раствора натрия (ГСО, 1 мг/$см^3$) с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Доводят объем до метки 1% (v/v) р-ром азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 100 мг/$дм^3$ натрия. Срок хранения раствора – 2 месяца при температуре (2–10)°С.

5 $см^3$ стандартного раствора калия (ГСО, 1 мг/$см^3$) с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Доводят объем до метки 1% (v/v) р-ром азотной кислоты и перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор содержит 100 мг/$дм^3$ калия. Срок хранения раствора – 2 месяца при температуре (2–10)°С.

10 $см^3$ основного градуировочного раствора калия с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем раствора до метки 1% (v/v) р-ром азотной кислоты. Концентрация калия в полученном рабочем градуировочном растворе 10 мг/$дм^3$. Срок хранения раствора – 1 месяц при температуре (2–10)°С.

Градуировочные растворы натрия и калия, используемые для построения градуировочных характеристик, можно готовить в одной мерной колбе в соответствии с таблицей 12. Срок хранения растворов – 1 месяц при температуре (2–10)°С или 14 суток при комнатной температуре.

При определении натрия и калия в качестве спектроскопического буфера используют раствор нитрата цезия. По 5 $см^3$ раствора нитрата цезия вносят в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ для приготовления градуировочных растворов (в том числе для «холостого» раствора) перед доведением объема до метки.

13.3.3 *Установление градуировочной характеристики*

Распыляют градуировочные растворы в пламени горелки и регистрируют сигнал абсорбции (или эмиссии) для определяемого элемента при требуемой длине волны. Для таких металлов, как железо, медь, марганец, цинк, никель, кобальт, хром, кальций, магний, стронций измерения проводят в режиме абсорбции, для натрия и калия – в режиме эмиссии.

В режиме эмиссии перед началом анализа во избежание загиба градуировочного графика и с целью повышения точности определения поворачивают щелевую горелку вокруг вертикальной оси на определенный угол (величина угла подбирается экспериментально до достижения линейности градуировочной характеристики).

Для построения градуировочной характеристики используют не менее пяти градуировочных растворов.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость показаний прибора от количества определяемого элемента, устанавливают по среднеарифметическим результатам не менее трех измерений для каждой точки с использованием стандартного программного обеспечения спектрометра. В качестве «холостого» раствора применяют раствор азотной кислоты, используемый для приготовления градуировочных растворов.

Контроль стабильности градуировочной характеристики выполняют через каждые 25–30 проб. Норматив контроля устанавливает лаборатория при внедрении методики.

Таблица 12

Приготовление градуировочных растворов натрия и калия (50 $см^3$)

Номер градуировочного раствора	Холостой раствор	1	2	3	4	5
Объем нитрата цезия, $см^3$	5	5	5	5	5	5
Объем основного р-ра натрия (100 $мг/дм^3$), $см^3$		0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
Концентрация градуировочного р-ра натрия, $мг/дм^3$	0	1,0	2,0	4,0	6,0	10
Объем рабочего р-ра калия (10 $мг/дм^3$), $см^3$		5,0	7,5	10,0	12,5	15,0
Концентрация градуировочного р-ра калия, $мг/дм^3$	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0

13 3.4 *Подготовка пробы*

Метод измерения предполагает перевод металлов из твердых объектов в раствор пробы. Подготовку пробы для анализа проводят по п. 9 в зависимости от цели исследования.

13.3.4 1 Подготовка пробы при измерении концентрации кальция, магния и стронция

Перед измерением на приборе к подготовленным растворам проб, включая «холостые» пробы, добавляется раствор спектроскопического буфера - хлористого лантана,- из расчета 1 $см^3$ буфера на 9 $см^3$ пробы для измерения кальция и магния; для измерения стронция – 0,5 $см^3$ буфера на 9,5 $см^3$ пробы .

13.3 4.2 Подготовка пробы при измерении концентрации калия и натрия

Перед измерением на приборе к подготовленным растворам проб, включая «холостые» пробы, добавляется раствор спектроскопического буфера - азотнокислого цезия, - из расчета 1 $см^3$ буфера на 9 $см^3$ пробы.

13.4 Выполнение измерений

Пробы анализируют на приборе в условиях, оптимальных для каждого элемента.

Подготовленную пробу образца распыляют в пламя горелки. Регистрируют сигнал абсорбции (или эмиссии) для определяемого элемента при требуемой длине волны не менее трех раз, по среднему значению автоматически рассчитывается содержание элемента в пробе.

Если измеренная величина выходит за пределы градуировочного графика, то пробы разбавляют раствором азотной кислоты, используемым для приготовления градуировочных растворов.

13.5 Вычисление результатов измерений

В случае разбавления пробы (разбавление при добавлении спектроскопического буфера также учитывается) содержание элемента (X, $мг/дм^3$) рассчитывают по формуле:

$$X = A \times V_1 / V$$

A - содержание элемента в анализируемом растворе, найденное по градуировочному графику, $мг/дм^3$;

V_1 - объем колбы, в которой проводили разбавление, $см^3$;

V - объем пробы для разбавления, $см^3$.

Вычисление результатов измерений в пересчете на абсолютно-сухой образец и представление результатов анализа в протоколе см. раздел 14.

14 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую долю металла в воздушно-сухой пробе ($X_{в/с}$, мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X_{в/с} = \frac{X \times V}{M}$$

Массовую долю металла в абсолютно-сухой пробе ($X_{а/с}$, мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X_{а/с} = \frac{X \times V}{M \times 0{,}01 \times (100 - \varphi)}$$

X - содержание металла в анализируемом растворе, мг/дм^3;
V - объем подготовленного раствора, см^3 (см. п. 9);
M – масса навески воздушно-сухой пробы, г;
φ - влажность воздушно-сухой пробы, %.
Влажность исследуемых проб (φ) определяют по ГОСТ 26713.

14.1 Оформление результатов измерений

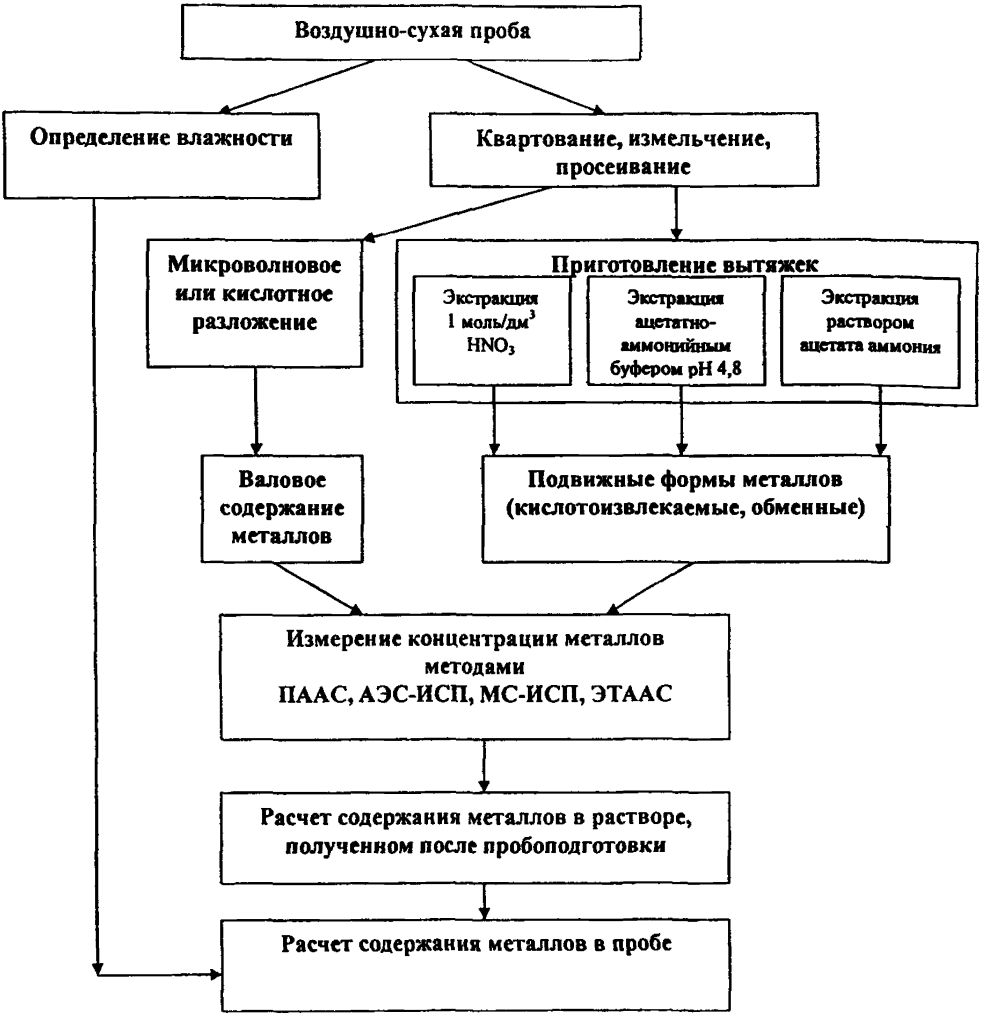
Результаты количественного анализа в протоколах анализов представляют в виде:

$$X_{(в/с)а/с} \pm \Delta \text{ , мг/кг , } P = 0{,}95$$

где $\Delta = 0{,}01 \times \delta \times X_{(в/с)а/с}$, мг/кг
δ - значение характеристики погрешности (см. табл.2).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Схема выполнения анализа ОСВ на содержание металлов



000656

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)
Государственный научный метрологический институт

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 222.0542/01.00258/2011

Методика измерений массовых долей металлов в осадках сточных вод, донных
наименование методики, включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
отложениях, образцах растительного происхождения спектральными методами,
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений

предназначенная для измерения состава осадков сточных вод, донных отложений,
область использования
образцов растительного происхождения,

разработанная ЗАО "РОСА", 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35,
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику

и содержащаяся в ПНД Ф 16.2.2:2.3.71-2011 "Методика измерений массовых долей
обозначение и наименование документа, содержащего методику, год утверждения, число страниц
металлов в осадках сточных вод, донных отложениях, образцах растительного

происхождения спектральными методами", 2011г., на 39 листах.

Методика аттестована в соответствии с ФЗ № 102 "Об обеспечении единства измерений" и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по
теоретических и (или) экспериментальных исследований
разработке методики измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений
нормативно-правовой документ в области обеспечения единства измерений (при наличии) и ГОСТ Р 8.563
соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 3 л.

Зам. директора по научной работе — С.В.Медведевских

Зав. лабораторией — А.И. Авербух

Дата выдачи — 15.12.2011

Рекомендуемый срок пересмотра методики измерений: — 15.12.2016

М.П.

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: gost.e-ecolog.ru

МЕТРОН

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству № 222.0542/01.00258/2011 об аттестации
регистрационный номер
методики измерений массовых долей металлов в осадках сточных вод, донных отложениях, образцах растительного происхождения спектральными методами
на 3 листах

Показатели точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Наименование определяемого элемента, диапазон измерений, показатели точности измерений

Наименование элемента	Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Показатели прецизионности (относительные значения), %				Показатель точности (границы относительной погрешности при P= 0, 95), ± δ, %
		Стандартное отклонение повторяемости, σ_r	Стандартное отклонение воспроизводимости[1], σ_R	Предел повторяемости (при n[2] =2 и P =0,95), r	Предел воспроизводимости (при m[3]=2 и P =0,95), R	
Алюминий	От 2 до 400 включ.	14	21	39	59	42
	Св 400 до 10000 включ	10	15	28	42	30
	Св. 10000 до 100000 включ	3	9	8	25	18
Железо	От 5 до 100 включ.	16	22	45	62	44
	Св. 100 до 5000 включ.	13	18	36	50	36
	Св 5000 до 50000 включ.	7	10	20	28	20
Кадмий	От 0,05 до 1 включ	15	23	42	64	46
	Св. 1 до 100 включ	10	15	28	42	30
	Св 100 до 1000 включ.	7	11	20	31	22
Калий	От 20 до 200 включ	6	19	17	53	38
	Св. 200 до 50000 включ.	3	13	8	36	26
Кальций	От 10 до 100 включ.	16	24	45	67	48
	Св. 100 до 10000 включ.	8	12	22	34	24
	Св. 10000 до 100000 включ.	3	6	8	17	18

Зав. лабораторией А.И. Авербух

Дата выдачи 15.12.2011 г.

[1] Здесь и далее по тексту Результаты измерений на идентичных пробах определяемых объектов, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости (*R*) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений Это проверено по экспериментальным данным, полученным в 5 лабораториях, при разработке данной методики.
[2] Здесь и далее по тексту n – количество параллельных определений.
[3] Здесь и далее по тексту m – количество лабораторий

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 222.0542/01.00258/2011 об аттестации

регистрационный номер

методики измерений массовых долей металлов в осадках сточных вод, донных отложениях, образцах растительного происхождения спектральными методами

на 3 листах

Продолжение таблицы 1

Наименование элемента	Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Показатели прецизионности (относительные значения), %				Показатель точности (границы относительной погрешности при P= 0, 95), ± δ, %
		Стандартное отклонение повторяемости, σ_r	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R	Предел повторяемости (при n =2 и P =0,95), r	Предел воспроизводимости (при m=2 и P =0,95), R	
Кобальт	От 0,25 до 10 включ	16	21	45	59	42
	Св. 10 до 100 включ.	11	14	31	39	28
	Св 100 до 2000 включ	5	7	14	20	14
Магний	От 5 до 100 включ	7	16	20	45	32
	Св 100 до 50000 включ.	3	8	8	22	20
Марганец	От 1 до 100 включ.	7	15	20	42	30
	Св 100 до 2000 включ.	2	10	6	28	25
Медь	От 0,25 до 10 включ.	12	20	34	56	40
	Св 10 до 100 включ.	6	15	17	42	30
	Св. 100 до 2000 включ.	3	10	8	28	25
Молибден	От 0,25 до 5 включ	7	24	20	67	48
	Св 5 до 1000 включ.	3	15	8	42	30
Мышьяк	От 0,5 до 5 включ.	15	25	42	70	50
	Св. 5 до 100 включ.	9	19	25	53	38
	Св. 100 до 1000 включ.	3	7	8	20	14
Натрий	От 20 до 500 включ.	8	22	22	62	44
	Св 500 до 50000 включ	4	19	11	53	38
Никель	От 0,25 до 10 включ.	14	21	39	59	42
	Св. 10 до 70 включ.	11	17	31	48	34
	Св. 70 до 2000 включ.	4	13	11	36	26

Зав. лабораторией А Авербух А И. Авербух

Дата выдачи: 15.12 2011 г

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ
к свидетельству № 222.0542/01.00258/2011 об аттестации
регистрационный номер
методики измерений массовых долей металлов в осадках сточных вод, донных отложениях, образцах растительного происхождения спектральными методами
на 3 листах

Окончание таблицы 1

Наименование элемента	Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Показатели прецизионности (относительные значения), %				Показатель точности (границы относительной погрешности при P= 0, 95), ± δ, %
		Стандартное отклонение повторяемости, σ_r	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R	Предел повторяемости (при n =2 и P =0,95), r	Предел воспроизводимости (при m=2 и P =0,95), R	
Свинец	От 0,25 до 100 включ Св. 100 до 2000 включ	6 3	18 14	17 8	50 39	36 28
Стронций	От 1 до 500 включ. Св. 500 до 5000 включ.	6 3	11 5	17 8	31 14	26 10
Сурьма	От 0,5 до 10 включ. Св 10 до 1000 включ.	6 3	8 5	17 8	22 14	25 16
Титан	От 2 до 120 включ. Св. 120 до 2000 включ.	18 9	26 13	50 25	73 36	52 26
Уран	От 0,5 до 5 включ. Св 5 до 1000 включ	10 5	20 10	28 14	56 28	40 20
Хром	От 0,25 до 100 включ. Св. 100 до 2000 включ.	10 5	29 19	28 14	81 53	58 38
Цинк	От 1 до 100 включ. Св 100 до 5000 включ.	8 4	22 11	22 11	62 31	44 26

Зав лабораторией А Вербух А.И Авербух

Дата выдачи 15 12.2011 г.

gost.e-ecolog.ru