**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ**
**В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

**УТВЕРЖДАЮ**
**Директор ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»**

_____ **С.А. Хахалин**

_____ **2011 г.**

# КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

## МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ КАДМИЯ, КОБАЛЬТА, МАРГАНЦА, МЕДИ, НИКЕЛЯ, СВИНЦА, ХРОМА И ЦИНКА В ПОЧВАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ОСАДКАХ СТОЧНЫХ ВОД И ОТХОДАХ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

**ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-2002**
**ФР.1.31.2007.03819**

**Методика допущена для целей государственного экологического контроля**

**МОСКВА 2002 г.**
**(издание 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»).

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н.  В.С. Талисманов

**Разработчик:**

Федеральное бюджетное учреждение «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

## 1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящая методика предназначена для определения валового содержания металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, кобальта и хрома в различных по составу почвах, отходах, а также в донных отложениях и осадках сточных вод, содержащих различное количество органического вещества, методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии.

Диапазон определяемых концентраций металлов приведен в таблице 1.

В том случае, если содержание металлов превышает верхнюю границу диапазона, указанного в таблице 1, допускается разбавление раствора, полученного после разложения образцов.

Мешающее влияние различных факторов на определение валового содержания металлов и способы его устранения изложены в п.9.1.

**Таблица 1 – Наименование определяемых компонентов и диапазоны измерений**

| Наименование определяемого компонента | Массовая доля [1], млн$^{-1}$ |
|---|---|
| Кадмий | 1 - 100 |
| Кобальт | 5 - 100 |
| Марганец | 200 - 2000 |
| Медь | 20 - 500 |
| Никель | 50 - 500 |
| Свинец | 10 - 500 |
| Хром | 5 - 100 |
| Цинк | 20 - 500 |

## 2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 2.

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке качества проведения испытаний в лаборатории;

– оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

[1] 1 мг/кг = 1 млн$^{-1}$

Таблица 2 - Диапазоны измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности

| Массовая доля, млн$^{-1}$ | Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), $\sigma_r$, % | Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), $\sigma_R$, % | Показатель точности[2] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, % |
|---|---|---|---|
| От 1 до 10 вкл. | 11 | 16 | 34 |
| Св.10 до 100 вкл. | 10 | 15 | 30 |
| Св. 100 до 500 вкл. | 9 | 12,5 | 25 |
| Св. 500 до 2000 вкл. | 7 | 10 | 20 |

## 3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА И РЕАКТИВЫ

### 3.1 Средства измерений

Спектрофотометр атомно-абсорбционный с пламенным атомизатором

Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г — ГОСТ Р 53228-2008

Пипетки мерные с одной отметкой вместимостью 1, 2, 5, 10, 20 см$^3$, класс точности 2 — ГОСТ 29169–91

Колбы мерные вместимостью 100, 500, 1000 см$^3$, класс точности 2 — ГОСТ 1770–74

Цилиндры мерные вместимостью 50, 100, 1000 см$^3$, класс точности 2 — ГОСТ 1770–74

Пипетки мерные градуированные вместимостью 2 см$^3$ — ГОСТ 29227–91

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава растворов ионов свинца, никеля, марганца, меди, цинка, кадмия, кобальта и хрома для атомно-абсорбционного анализа (фон – азотная кислота). Относительная погрешность аттестованных значений массовых концентраций не более 1% при P=0,95

[2] Соответствует расширенной стандартной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2

**Примечания.**

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2 Допускается использование другого оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

### 3.2 Вспомогательные устройства и оборудование

| | |
|---|---|
| Лампы с полым катодом или безэлектродные разрядные лампы на металлы | |
| Чашки из стеклоуглерода или | |
| Чашки платиновые | ГОСТ 6563–75 |
| Воздух, сжатый до давления не менее 300 кПа (3 атм.) | ГОСТ 17433–80 |
| Газы сжатые и сжиженные в баллонах: | |
| Ацетилен | ГОСТ 5457–75 |
| Пропано-воздушная смесь | |
| Фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" диаметром 13–15 см | ТУ 6–09–1678–86 |
| Ступка, чашки и пестик фарфоровые | ГОСТ 9147–80 |
| Сита почвенные с размером ячеек 1 мм | ГОСТ 6613–86 |
| Банки из стекла или полиэтилена с широким горлом и притертыми или винтовыми крышками вместимостью 1000 $см^3$ | |
| Эксикатор | ГОСТ 25336-82 |
| Плитка электрическая лабораторная с регулятором нагрева и закрытой спиралью | ГОСТ 14919–83 |
| Муфельная печь любого типа, позволяющая получать и поддерживать температуру нагрева до 500°С | |

### 3.3 Реактивы и материалы

| | |
|---|---|
| Вода дистиллированная | ГОСТ 6709–72 |
| Кислота азотная | ГОСТ 4461–77 |
| Кислота хлористоводородная (соляная), $\rho$ = 1,19 $г/см^3$ | ГОСТ 3118–77 |
| Кислота фтористоводородная | ГОСТ 10484–78 |
| Кислота хлорная, 57 %-ный раствор | ТУ 6–09–2878–73 |

**Примечания.**

1 Все реактивы, используемые для измерений, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

## 4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод заключается в окислительном обжиге проб с последующим разложением остатка смесью кислот. Количественное определение металлов проводят методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии в стандартных для каждого элемента условиях.

**Примечание.**

Из-за сложности и многокомпонентности состава проб и возможного высокого содержания в них кальция, магния, железа, а также различных органических соединений, обязательной процедурой перед кислотным разложением пробы является прокаливание пробы в муфельной печи при температуре 400-450°С в течение двух часов. Повышение температуры обжига выше 450°С нежелательно из-за возможных потерь свинца.

Последующее кислотное разложение проводят смесью концентрированных кислот $HF$-$HNO_3$, $HF$-$HCl$, $HClO_4$-$HF$, $HNO_3$-$HCl$ в зависимости от состава проб.

## 5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

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

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

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

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

5.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

5.6 Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности при работе со спектрофотометром в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

## 6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих высшее образование, владеющих методом атомно-абсорбционного 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 и получивших удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

## 7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях.

- Температура окружающего воздуха (20 ± 5)° С.
- Атмосферное давление (97,3-104,6) кПа.
- Относительная влажность воздуха до 80 % при температуре 25°С.
- Частота переменного тока (50 ± 1) Гц.
- Напряжение в сети (220 ± 22) В.

## 8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: отбор проб, подготовка прибора к работе, приготовление градуировочных растворов, градуировка прибора, установление и контроль стабильности градуировочной характеристики, подготовка проб к анализу.

### 8.1 Отбор проб

*8.1.1* Пробы почвы отбираются в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб» и ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа».

*8.1.2* Осадки сточных вод, донные отложения отбирают методом точечных проб послойно с глубины (0-5) см, (5-20) см и от 20 см до 1 м массой не более 200 г каждая. Точечные пробы отбирают на пробной площадке послойно с таким расчетом, чтобы каждая проба представляла собой часть осадка, типичного для сооружений. Отбирают точечные пробы осадков с иловых площадок в зависимости от физических параметров, т. е. ножом или шпателем из прикопок или зачерпыванием пробоотборником. Для анализа объединенную пробу составляют путем смешивания не менее чем пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг. Пробы жидких осадков отбирают из трубопроводов или других технологических сооружений с учетом конструкций:

-осадок после отстойников, илоуплотнителей, метантенков отбирают из трубопровода при перекачивании осадка в приемник, не ранее чем через 10 минут работы перекачивающего насоса;

-иловую жидкость отбирают зачерпыванием из распределительной чаши.

Точечные пробы осадков отбирают с интервалом 10 минут в количестве 3-4, объемом не менее 500 $см^3$ каждая, сливают в ведро, перемешивают. Для анализа отбирают объединенную пробу объемом 0,5-2 $дм^3$.

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

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

номер пробы;

объем пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

### 8.2 Подготовка прибора к работе

Подготовку прибора к работе приводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и устанавливают аналитические параметры, значения которых приведены в таблице 3.

**Таблица 3 – Аналитические параметры**

| Наименование компонента | Аналитическая линия, нм | Пламя, характеристика концентрации, мкг/см$^3$ | Спектральная ширина щели, мм | Верхний предел линейной зависимости градуировочного графика, мкг/см$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| Медь | 324,8 | Воздух-пропан 0,05 или Воздух-ацетилен | 0,1-0,5 | 10 |
| Кадмий | 228,8 | Воздух-пропан 0,05 или Воздух-ацетилен | 0,1-0,5 | 5 |
| Цинк | 213,8 | Воздух-пропан 0,05 или Воздух-ацетилен | 0,1-0,5 | 5 |
| Свинец | 283,3 | Воздух-пропан 0,05 или Воздух-ацетилен | 0,2-0,5 | 30 |
| Никель | 232,0 | Воздух-ацетилен 0,5 | 0,1-0,2 | 10 |
| Марганец | 279,5 | Воздух-ацетилен 0,05 | 0,1-0,2 | 10 |
| Кобальт | 240,7 | Воздух-ацетилен 0,05 | 0,1-0,2 | 2 |
| Хром | 357,9 | Воздух-ацетилен 0,05 | 0,25 | 2 |

### 8.3 Приготовление градуировочных растворов ионов металлов

#### *8.3.1 Приготовление 0,5 М раствора хлористоводородной кислоты*

40 см$^3$ концентрированной хлористоводородной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм$^3$, доводят до метки дистиллированной водой.

#### *8.3.2 Приготовление градуировочных растворов А с содержанием ионов металлов 100 мкг/см$^3$*

Растворы готовят из ГСО с содержанием ионов металлов 1 мг/см$^3$.

В мерную колбу вместимостью 50 см$^3$ вносят 5 см$^3$ ГСО и доводят объем в колбе до метки раствором 0,5 М хлористоводородной кислоты.

Раствор устойчив при хранении в течение месяца.

### *8.3.3 Приготовление градуировочных растворов В с содержанием ионов металлов 10 мкг/см$^3$*

В мерную колбу вместимостью 50 см$^3$ вносят 5 см$^3$ градуировочного раствора А и доводят объем в колбе до метки раствором 0,5 М хлористоводородной кислоты.

Раствор устойчив при хранении в течение 10 дней.

### *8.3.4 Приготовление рабочих градуировочных растворов ионов металлов*

Градуировочные растворы для построения и проверки градуировочного графика готовят в день проведения анализа в мерных колбах вместимостью 50 см$^3$ в соответствии с таблицей 4. После введения в колбу раствора металла доводят объем растворов в колбах до метки раствором 0,5 М хлористоводородной кислоты.

**Таблица 4 - Приготовление градуировочных растворов**

| № | Массовая концентрация металлов в градуировочных растворах, мкг/см$^3$ | Аликвотная часть раствора, помещаемая в мерную колбу вместимостью 50 см$^3$, см$^3$ |
|---|---|---|
| 1 | 5,0 | 2,5 градуировочного раствора А |
| 2 | 2,0 | 1,0 градуировочного раствора А |
| 3 | 1,0 | 5,0 градуировочного раствора В |
| 4 | 0,5 | 2,5 градуировочного раствора В |
| 5 | 0,2 | 1,0 градуировочного раствора В |

### 8.4 Градуировка прибора

Градуировку прибора проводят по серии градуировочных растворов.

Устанавливают начало отсчета «0», вводя в пламя 0,5 М раствор хлористоводородной кислоты.

Для построения градуировочного графика каждого элемента измеряют абсорбцию растворов металла в порядке возрастания концентраций. Измерения повторяют дважды. После каждого измерения распыляют дистиллированную воду в течение 5 секунд.

По результатам измерений строят график зависимости средней величины атомного поглощения элемента от его массовой концентрации в растворе.

### 8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Образцами для контроля стабильности градуировочной характеристики являются градуировочные растворы.

Выбираются образцы с концентрацией соответствующего элемента вблизи рабочего диапазона измерений. Образец анализируют в точном соответствии с прописью методики.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если для каждого образца для градуировки выполняется следующее условие:

$$[\,|X_{ме} - X_к|\,/\,X_к\,] \cdot 100 \le 0{,}01 \cdot K_{гр} \cdot X_к \qquad (1)$$

где $X_к$ – аттестованное значение массовой концентрации металла в образце для градуировки, мг/дм$^3$;

$X_{ме}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации металла в образце для градуировки, мкг/см$^3$;

$K_{гр}$ – норматив оперативного контроля градуировочной характеристики ($K_{гр}$ = 15%).

Контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляется через каждые 10 анализируемых проб, при этом анализируют 1-2 градуировочных раствора (см. п.8.3.4). В случае невыполнения условия стабильности градуировочной характеристики только для одного образца, необходимо повторно выполнить его измерение с целью исключения результата с грубой погрешностью.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности (неточно приготовленные градуировочные растворы, несоблюдение условий измерений и др.) и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки. При повторном обнаружении нестабильности строят новый градуировочный график в соответствии с п. 8.4.

При смене реактивов, длительном перерыве в работе прибора осуществляется повторная градуировка прибора по всем элементам.

### 8.6 Подготовка проб к анализу

*8.6.1* Пробы доводят до воздушно-сухого состояния в зависимости от содержания влаги, разложив на слое бумаги на лабораторном столе.

*8.6.2* После тщательного перемешивания пробу распределяют равномерным слоем (1 см) и отбирают методом квартования необходимое для анализа количество образца. Затем измельчают в фарфоровой ступке, хранят в коробках или пакетах.

*8.6.3* Навеску 0,1-0,5 г (в зависимости от предполагаемого содержания определяемых элементов) помещают в фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи при t = (400-450)°С в течение двух часов.

Остаток после прокаливания, помещенный в чашку из стеклоуглерода (или в платиновую чашку), обрабатывают 10-20 см$^3$ хлористоводородной кислоты (ρ = 1,19) и нагревают до разложения силикатной части и затем до влажных солей. Ещё раз добавляют 5 см$^3$ хлористоводородной кислоты для перевода всех солей в хлориды и выпаривают досуха. К остатку приливают 20 см$^3$ 0,5 М хлористоводородной кислоты и нагревают до растворения остатка. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см$^3$ и доливают до метки 0,5 М HCl.

В том случае, если анализируются пробы на силикатной основе (с большим содержанием кремнекислоты), разложение остатка после прокаливания проводят, добавляя к пробе 10 см$^3$ фтористоводородной кислоты (выпаривают полностью). Возможен вариант: к остатку после прокаливания добавляют 10 см$^3$ смеси фтористоводородной и азотной кислот (1:1), нагревают на плитке при умеренном нагреве, пока объем раствора не уменьшится до 1-2 см$^3$. Если кремнекислота разложилась не полностью, процедуру повторяют. Затем пробу обрабатывают хлористоводородной кислотой, как указано во втором абзаце.

Разложение смесью хлористоводородой, фтористоводородной, хлорной и азотной кислот применяют для анализа проб, содержащих остатки органического вещества. Для этого навеску 0,1-0,5 г помещают в чашку из стеклоуглерода (или в платиновую чашку), обрабатывают смесью азотной и фтористоводородной кислот (10-20 см$^3$) и выпаривают до влажных солей. Если образец разложился не полностью, добавляют ещё 10 см$^3$ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха до полного её удаления. К сухому остатку добавляют 5 см$^3$ азотной кислоты, нагревают осторожно до растворения солей и переводят раствор с осадком в стаканчик на 50 см$^3$, смывая стенки чашки дистиллированной водой. Стаканчик ставят на плитку и упаривают раствор до 5 см$^3$. Добавляют 10 см$^3$ концентрированной азотной кислоты, 3 см$^3$ хлорной кислоты и выпаривают до паров хлорной кислоты. Далее продолжают более сильное нагревание для полного сжигания органических веществ. Если растворы остаются темными, в дымящую хлорную кислоту добавляют по каплям, очень осторожно, концентрированную азотную кислоту, предварительно сняв чашки с плитки. Хлорная кислота обладает сильными окислительными свойствами и смесь азотной и хлорной кислот при нагревании до паров хлорной кислоты быстро разрушает все органические вещества. После полного разложения образца (раствор должен быть бесцветным или слабо желтым) раствор выпаривают досуха, добавляют 3 см$^3$ концентрированной хлористоводородной кислоты

и выпаривают до влажных солеи. Влажный остаток растворяют в 10 $см^3$ 0,5 М хлористоводородной кислоты и переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доливают до метки 0,5 М HCl и перемешивают.

Возможны другие способы пробоподготовки – в аналитическом автоклаве или с применением микроволновой системы.

*8.6.4* Для пересчета массы навески на абсолютно сухую пробу определяют содержание гигроскопической влаги. Для этого берут 3 навески той же массы, помещают в предварительно подготовленные фарфоровые чашки (п.8.6.5) и высушивают при t = (105±5)°С в сушильном шкафу до постоянной массы.

$$g = \frac{P_{возд.сух.} - P_{сух}}{P_{возд сух}} * 100 , \qquad (2)$$

где g – содержание гигроскопической влаги, %;

$P_{возд. сух.}$ – масса воздушно-сухой навески, г;

$P_{сух}$ – масса абсолютно сухой навески, г.

При выполнении условия: $|g_{max} - g_{min}| \leq 12\%$ вычисляют $g_{ср}$:

$$g_{ср} = \frac{g_1 + g_2 + g_3}{3} \qquad (3)$$

Определяют коэффициент пересчета на абсолютно сухую пробу:

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

где $g_{ср.}$- содержание гигроскопической влаги, %.

Точная масса навески абсолютно сухой пробы почвы (г) рассчитывается по формуле:

$$m_{абс.сух.} = m_{возд.сух} * K, \qquad (5)$$

где К – коэффициент пересчета.

*8.6.5* Для подготовки фарфоровых чашек пустые пронумерованные чашки доводят до постоянной массы в сушильном шкафу при t = (105±2)°С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

## 9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

### 9.1 Устранение мешающих влияний

При измерении атомной абсорбции тяжёлых металлов могут возникать некоторые спектральные, химические и физические помехи.

Спектральные помехи обусловлены близким расположением спектральных линий других металлов и радикалов. Например, на резонансную линию свинца 283,3 нм может накладываться абсорбционная линия радикала (-OH). Во избежание ошибки при определении свинца применяют узкую щель монохроматора < 0,2 мм. Спектральные помехи могут возникать также из-за неселективного поглощения. Наибольшую опасность неселективное поглощение представляет при определении низких содержаний элементов в растворах с высокой концентрацией солей (навеска 0,5 г в 50 $см^3$ раствора) и при расширении щели спектрофотометра в 5-10 раз. Наиболее значительные неселективные помехи могут наблюдаться в присутствии больших содержаний железа, кальция, натрия (более 3 $мг/см^3$). Для учета неселективного поглощения применяют дейтериевую лампу. Увеличение концентраций солей Mg, Fe, Ca, Al до 4-5 $мг/см^3$ приводит к значительному снижению величин и чувствительности аналитического сигнала. С ростом концентрации солей в растворе уменьшается степень атомизации из-за неполного испарения капель и частиц аэрозоля, а также из-за образования труднолетучих и термостойких соединений металлов с Al, Ca, Si.

Так, химические помехи, обусловленные образованием в пламени трудно диссоциируемых соединений, могут наблюдаться при определении марганца в присутствии $SiO_2$ (> 40 $мкг/см^3$) из-за образования силиката марганца. Абсорбция марганца снижается также с ростом концентрации солей K, Na, Mg, Fe, Ca, Al.

При определении никеля наблюдаются химические помехи в присутствии более 3 $мг/см^3$ $Fe_2O_3$. В этом случае необходимо уравнивать содержание железа в стандартных и анализируемых растворах.

Физические помехи возникают вследствие различия физических свойств анализируемых и стандартных растворов; они зависят от разницы в концентрации солей и кислот. Поэтому содержание основных компонентов в растворах, а также концентрация кислоты при атомно-абсорбционном определении должны быть примерно одинаковы. Влияние состава раствора на результат определения никеля, меди, цинка возрастает, когда концентрация одного из элементов – Al, Ca, Mg в растворе больше 3 $мг/см^3$.

На атомную абсорбцию свинца влияние проявляется уже начиная с концентрации 2 $мг/см^3$ одного из макрокомпонентов, с ростом концентрации которых усиливается флуктуация фона, а в присутствии кальция к аналитическому сигналу атомного поглощения свинца добавляется постоянная составляющая. Поэтому градуировочные графики для свинца при измерении атомного поглощения по линии 283,3 нм смещаются вверх. Если учесть эту добавку фона, зависящую от концентрации кальция в раство-

ре, то графики проходят через начало координат и их наклон уменьшается с ростом концентрации кальция.

**9.2 Ход анализа**

Соответствующую определяемому металлу лампу прогревают 15-20 минут.

Устанавливают монохроматор на соответствующую анализируемому элементу длину волны.

Выбирают целесообразную ширину спектральной щели (таблица 3).

Согласно инструкции к прибору устанавливают соотношение газа и подачу воздуха для поддержания горения газа, поджигают пламя.

Ставят на распыление дистиллированную воду.

Устанавливают нулевую линию по дистиллированной воде.

Распыляют в пламя градуировочные растворы, затем пробы, и регистрируют значения атомно-абсорбционных сигналов анализируемых проб.

В растворе, полученном после разложения образцов, измеряют величину поглощения резонансного излучения атомами определяемого элемента. При высоком содержании определяемого компонента раствор разбавляют 0,5 М хлористоводородной кислотой настолько, чтобы величина атомной абсорбции находилась в прямолинейной зависимости от концентрации определяемого элемента.

При анализе проб неизвестного состава применяют метод добавок. Этот метод позволяет учитывать влияние матрицы.

Берут три одинаковые аликвотные части анализируемого раствора. К одной из них добавляют стандартный раствор с содержанием определяемого элемента, близким к предполагаемому содержанию в анализируемом растворе, в другой – стандартный раствор с содержанием определяемого элемента, в два раза превышающим предполагаемое содержание в анализируемом растворе. Объем третьей аликвотной части уравнивают с объемом двух первых, добавляя 0,5 М хлористоводородную кислоту. Если объемы не уравнивают, то это необходимо учитывать при расчете.

Величина абсорбции должна находиться на прямолинейном участке графика. Необходимо учитывать неселективные помехи (см. п.9.1).

Содержание определяемого элемента в анализируемом растворе рассчитывают по формуле:

$$C(1) = \frac{C_1 * A_0}{A_1 - A_0}, \qquad C(2) = \frac{C_2 * A_0}{A_2 - A_0} \qquad (6)$$

где C – концентрация элемента в растворе без добавки, мкг/см$^3$;

$C_1$, $C_2$ – концентрация элемента в добавляемых стандартных растворах, мкг/см$^3$;

$A_0$ – величина абсорбционного сигнала для раствора без добавки;

$A_1$, $A_2$ – величина абсорбционных сигналов для растворов с добавкой.

Результаты, полученные по двум растворам с разными добавками, усредняют. Данный метод расчета применим, если имеется прямая зависимость между концентрацией элемента в растворе и величиной атомного поглощения.

Содержание металлов в млн$^{-1}$ рассчитывают по формуле (7).

## 10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание анализируемых металлов в пробе в млн$^{-1}$ (X) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{X_p * V}{m_1} \qquad (7)$$

где Xp - массовая концентрация металла в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/см$^3$;

$m_1$ - масса навески в пересчете на абсолютно сухое вещество, г;

V - объем анализируемой пробы, см$^3$.

При необходимости за результат анализа $\overline{X}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений $X_1$ и $X_2$

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (8)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0{,}01 \cdot r \cdot \overline{X} \qquad (9)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 5.

При невыполнении условия (9) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

**Таблица 5 - Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности Р=0,95**

| Массовая доля, млн$^{-1}$ | Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, % | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % |
|---|---|---|
| От 1 до 10 вкл. | 31 | 45 |
| Св. 10 до 100 вкл. | 28 | 42 |
| Св. 100 до 500 вкл. | 25 | 35 |
| Св. 500 до 2000 вкл. | 20 | 28 |

## 11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат анализа X (млн$^{-1}$) в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, Р=0,95,

где $\Delta$ - показатель точности методики.

Значение $\Delta$ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X$. Значение $\delta$ приведено в таблице 2.

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

$X$ – результат анализа, полученный в точном соответствии с прописью методики;

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

**Примечание.**

При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;

– способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

# 12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

## 12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.
- Периодичность проведения контроля, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются во внутренних документах лаборатории.
- Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с п.5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

## 12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

Образцами для контроля являются стандартные образцы состава почвы. Образцы выбирают таким образом, чтобы по содержанию определяемых элементов они охватывали весь диапазон концентраций данной партии проб.

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_{ср} - C | \qquad (10)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (9), млн$^{-1}$;

$C$ – аттестованное значение образца для контроля, млн$^{-1}$.

Норматив контроля $K$ рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л,$$

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

**Примечание.**

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (11)$$

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

### 12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

Оперативный контроль погрешности выполняют в одной серии с КХА рабочих проб. Образцами для контроля являются реальные пробы почв, донных отложений, осадков сточных вод, отходов. Анализ выполняет один аналитик в максимально стабильных условиях (на одном приборе, с использованием одного набора мерной посуды, растворов реактивов и т. д).

Отбирают вдвое большее количество аналитической пробы, чем это необходимо для выполнения анализа. Первую половину (2 навески) анализируют в точном соответствии с прописью методики измерений и получают результат исходной рабочей пробы (Х). Оставшиеся две навески анализируют в соответствии с п.8.6.3 методики и в раствор, полученный после разложения образцов, делают добавку одного или нескольких определяемых металлов (С) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой (Х'). В качестве добавки используют ГСО или аттестованные смеси, приготовленные на основе ГСО.

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

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$|X'-X-C| \leq К_Д, \qquad (12)$$

где X' - результат анализа рабочей пробы с добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (9), млн$^{-1}$;

X - результат анализа рабочей пробы – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (9), млн$^{-1}$;

C - величина добавки анализируемого компонента, мг/кг.

Норматив контроля $K$ рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2}, \qquad (13)$$

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой доле металлов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

**Примечание.**

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (14)$$

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

# СВИДЕТЕЛЬСТВО

## об аттестации методики (метода) измерений

## № 023/01.00301-2010/2011

**Методика измерений валового содержания кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии,**

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава почв, донных отложений, осадков сточных вод и отходов,

разработанная ФБУ «ФЦАО» 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1

и содержащаяся в ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-2002 «Методика измерений валового содержания кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии», 2011 г., на 20 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с **Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»** и **ГОСТ Р 8.563-2009.**

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

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.
Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

**И.о. директора ФБУ «ФЦАО»** С.А. Хахалин

**Дата выдачи: 25.10.2011**

# ПРИЛОЖЕНИЕ

**к свидетельству № 023/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений валового содержания кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии**
на 1 листе

1 Наименование определяемых компонентов и диапазоны измерений

| Наименование определяемого компонента | Массовая доля, млн$^{-1}$ | Наименование определяемого компонента | Массовая доля, млн$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| Кадмий | 1 - 100 | Никель | 50 - 500 |
| Кобальт | 5 - 100 | Свинец | 10 - 500 |
| Марганец | 200 - 2000 | Хром | 5 - 100 |
| Медь | 20 - 500 | Цинк | 20 - 500 |

2 Диапазоны измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности

| Массовая доля, млн$^{-1}$ | Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), $\sigma_r$, % | Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), $\sigma_R$, % | Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, % |
|---|---|---|---|
| От 1 до 10 вкл. | 11 | 16 | 34 |
| Св.10 до 100 вкл. | 10 | 15 | 30 |
| Св. 100 до 500 вкл. | 9 | 12,5 | 25 |
| Св. 500 до 2000 вкл. | 7 | 10 | 20 |

3 Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

| Массовая доля, млн$^{-1}$ | Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, % | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % |
|---|---|---|
| От 1 до 10 вкл. | 31 | 45 |
| Св. 10 до 100 вкл. | 28 | 42 |
| Св. 100 до 500 вкл. | 25 | 35 |
| Св. 500 до 2000 вкл. | 20 | 28 |

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389, дата выдачи: 24.11.2009 г.) Т.Н. Попова

gost.e-ecolog.ru

[1] Соответствует расширенной стандартной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2