

**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**УТВЕРЖДАЮ**

**Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»**



\_\_\_\_\_ **Г.М. Цветков**

\_\_\_\_\_ *Гузма* 2002 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ**

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

**ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36-02**

**Методика допущена для целей государственного экологического  
контроля**

**МОСКВА  
2002 г.**

## НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика предназначена для определения валового содержания металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца и никеля в различных по составу почвах, 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, указанную в таблице 1, допускается разбавление полученного после разложения образцов раствора.

Мешающее влияния различных факторов на определение валового содержания металлов и способы его устранения изложены в разделе 9.

Таблица 1

### Диапазоны определяемых содержаний

Наименование металла	Содержание определяемых компонентов, мг/кг
Медь	20 - 500
Кадмий	5 - 100
Цинк	20 - 500
Свинец	100 - 500
Никель	50 - 500
Марганец	200 - 2000

## 1. ПРИНЦИП МЕТОДА

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

Из-за сложности и многокомпонентности состава проб и высокого содержания в осадках кальция, магния, железа, а также различных органических соединений, обязательной процедурой перед кислотным разложением пробы является прокалывание пробы в муфельной печи при температуре 400–450°C в течение двух часов. Повышение температуры обжига выше 450°C нежелательно из-за возможных потерь свинца. Последующее кислотное разложение проводят смесью концентрированных кислот HF-HNO<sub>3</sub>, HF-HCl, HClO<sub>4</sub>-HF, HNO<sub>3</sub>-HCl в зависимости от состава проб.

## 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2

Значения характеристики относительной погрешности измерений и ее составляющих при доверительной вероятности  $P=0,95$

Наименование определяемого компонента и диапазон измерений, мг/кг	Характеристика погрешности (границы, в которых находится погрешность), $\pm \delta$ , %	Характеристика случайной составляющей погрешности (среднее квадратичное отклонение случайной составл. погрешности), $\sigma (\delta)$ , %	Характеристика систематической составляющей погрешности (границы, в которых находится систематическая составляющая погрешности), $\pm \delta_0$ , %
<u>Медь</u>			
от 20 до 100 вкл.	30	13	15
св. 100 до 500 вкл.	20	9	10
<u>Кадмий</u>			
от 5 до 10 вкл.	34	15	17
св. 10 до 100 вкл.	25	11	12
<u>Цинк</u>			
от 20 до 100 вкл.	31	14	15
св. 100 до 500 вкл.	23	10	12
<u>Свинец</u>			
от 100 до 500 вкл.	25	11	12
<u>Никель</u>			
от 50 до 100 вкл.	27	12	14
св. 100 до 500 вкл.	23	10	12
<u>Марганец</u>			
От 200 до 500 вкл.	25	11	12
св. 500 до 2000 вкл.	20	9	10

### 3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

#### 3.1. Средства измерений

Спектрофотометр атомно-абсорбционный (ААС)	
Весы лабораторные, квадрантные ВЛКТ-500	ГОСТ 24104–2001
Пипетки мерные с одной отметкой вместимостью 1, 2, 5, 10, 20 см <sup>3</sup> , класс точности 2	ГОСТ 29169–91
Колбы мерные вместимостью 100, 500, 1000 см <sup>3</sup> , класс точности 2	ГОСТ 1770–74
Цилиндры мерные вместимостью 50, 100, 1000 см <sup>3</sup> , класс точности 2	ГОСТ 1770–74
Пипетки мерные градуированные вместимостью 2 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29227–91
Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов свинца, никеля, марганца, меди, цинка, кадмия с массовой концентраций 1 мг/см <sup>3</sup>	

#### 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
Пропановоздушная 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 <sup>3</sup>	
Эксикатор	ГОСТ 23932–90
Плитка электрическая лабораторная с регулятором нагрева и закрытой спиралью	ГОСТ 14919–83
Муфельная печь любого типа, позволяющая получать и	

поддерживать температуру нагрева до 500°C

### 3.3. Реактивы и материалы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709–72
Кислота азотная	ГОСТ 4461–77
Кислота хлористоводородная (соляная)	ГОСТ 3118–77
Кислота фтористоводородная	ГОСТ 10484–78
Кислота хлорная, 57 %-ный раствор	ТУ 6–09–2878–73

Все реактивы должны быть квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.».

**Примечания.** 1. Допускается применение иных средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше и обеспечивают нормируемую точность измерений.

2. Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке.

## 4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

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

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

- Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности при работе со спектрофотометром в соответствии с инструкциями, прилагаемым к прибору. Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004-90.

## 5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Измерения по методике должен выполнять специалист, прошедший соответствующий курс подготовки по работе на приборе. Пробоподготовку может осуществлять лаборант или техник, имеющий опыт работы в химической лаборатории.

## 6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях.

- Температура окружающего воздуха ( $20 \pm 5$ )°С.
- Атмосферное давление (97,3-104,6) кПа.
- Относительная влажность воздуха до 80 % при температуре 25°С.
- Частота переменного тока ( $50 \pm 1$ ) Гц.
- Напряжение в сети ( $220 \pm 10$ ) В.

## 7. ОТБОР ПРОБ

7.1. 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. Метод отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа».

7.2. Осадки сточных вод, донные отложения отбирают методом точечных проб послойно с глубины (0-50) 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  $500 \text{ см}^3$  каждая, сливают в ведро, перемешивают. Для анализа отбирают объединенную пробу объемом  $0,5-2 \text{ дм}^3$ .

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

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

## 8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

### 8.1. Подготовка прибора

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

Таблица 3

Наименование компонента	Аналитическая линия, нм	Пламя, характеристика концентрации, мкг/см <sup>3</sup>	Спектральная ширина щели, мм	Верхний предел линейной зависимости градуировочного графика, мкг/см <sup>3</sup>
Медь	324,8	Воздух-пропан 0,05	0,1-0,5	10
Кадмий	228,8	Воздух-пропан 0,05	0,1-0,5	5
Цинк	213,8	Воздух-пропан 0,05	0,1-0,5	5
Свинец	283,3	Воздух-пропан 0,05	≤ 0,2	30
Никель	232,0	Воздух-ацетилен 0,5	≤ 0,2	10
Марганец	279,5	Воздух-ацетилен 0,05	≤ 0,2	10

### 8.2. Приготовление градуировочных растворов ионов металлов

#### 8.2.1. Приготовление 0,5 М хлористоводородной кислоты

48 см<sup>3</sup> концентрированной хлористоводородной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доводят до метки дистиллированной водой.

### 8.2.2. Приготовление градуировочных растворов А с содержанием ионов металлов 100 мкг/см<sup>3</sup>

Растворы готовят из ГСО с содержанием ионов металлов 1 мг/см<sup>3</sup>.

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

Раствор устойчив при хранении в течение месяца.

### 8.2.3. Приготовление градуировочных растворов В с содержанием ионов металлов 10 мкг/см<sup>3</sup>

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

Раствор устойчив при хранении в течение 10 дней.

### 8.2.4. 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<sup>3</sup> 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

№ п/п	Массовая концентрация металлов в градуировочных растворах, мкг/см <sup>3</sup>	Аликвотная часть раствора, см <sup>3</sup> , помещаемая в мерную колбу вместимостью 50 см <sup>3</sup>
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

### 8.3. Градуировка прибора

Градуировку прибора проводят по серии градуировочных растворов.

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

Для построения градуировочного графика на соответствующий элемент измеряют абсорбцию растворов металла в порядке возрастания концентраций определяемых компонентов. Измерения повторяют дважды. После каждого измерения распыляют воду в течение 5 секунд.

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

### 8.4. 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 контроля выполняется следующее условие:

$$\left[ \frac{|X_{ме} - X_k|}{X_k} \right] * 100 \leq 0,01 * K_{гр} * X_k, \quad (1)$$

где  $X_k$  - расчетное значение массовой концентрации металла в образце для контроля, мкг/см<sup>3</sup>;

$X_{ме}$  - измеренное значение массовой концентрации элемента в этом же образце для контроля, мкг/см<sup>3</sup>;

$K_{гр}$  - 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.8.2.4). 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 табл. 3 и др.) и повторяют контроль по данному элементу с использованием других образцов для градуировки. При повторном обнаружении нестабильности строят новый градуировочный график в соответствии с п. 8.3.

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

## 8.5. Подготовка проб к анализу

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

**8.5.2.** 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.

**8.5.3.** Навеску 0,1-0,5 г (в зависимости от предполагаемого содержания определяемых элементов) помещают в фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи при  $t = (400-450)^{\circ}\text{C}$  в течение двух часов.

Разложение фтористоводородной кислотой применяют при анализе проб с большим содержанием кремнекислоты. Остаток после прокаливания, помещенный в чашку из стеклоглерода (или в платиновую чашку), обрабатывают 10-20 см<sup>3</sup> хлористоводородной кислоты ( $\rho = 1,19$ ) и нагревают до разложения силикатной части и затем до влажных солей. Ещё раз добавляют 5 см<sup>3</sup> хлористоводородной кислоты для перевода всех солей в хлориды и выпаривают досуха. К остатку приливают 20 см<sup>3</sup> 0,5 М хлористоводородной кислоты и нагревают до растворения остатка. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доливают до метки 0,5 М HCl.

Разложение смесью хлористоводородной, фтористоводородной, хлорной и азотной кислот применяют для анализа проб, содержащих остаток органического вещества. Для этого навеску 0,1-0,5 г помещают в чашку из стеклоглерода (или в платиновую чашку), обрабатывают смесью азотной и фтористоводородной кислот (10+20 см<sup>3</sup>) и выпаривают до влажных солей. Если образец разложился не полностью, добавляют ещё 10 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха до полного её удаления. К сухому остатку добавляют 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты, нагревают осторожно до растворения солей и переводят раствор с осадком в стаканчик на 50 см<sup>3</sup>, смывая стенки чашки дистиллированной водой. Стаканчик

ставят на плитку и упаривают раствор до 5 см<sup>3</sup>. Добавляют 10 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, 3 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> концентрированной хлористоводородной кислоты и выпаривают до влажных солей. Влажный остаток растворяют в 10 см<sup>3</sup> 0,5 М хлористоводородной кислоты и переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, доливают до метки 0,5 М HCl и перемешивают.

8.5.4. 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.8.5.5) и высушивают при  $t = (105 \pm 5)^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу до постоянной массы.

$$g = \frac{P_{\text{возл.сух.}} - P_{\text{сух.}}}{P_{\text{возл.сух.}}} * 100, \quad (2)$$

где  $g$  – содержание гигроскопической влаги, %;

$P_{\text{возл.сух.}}$  – масса воздушно-сухой навески, г;

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

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

$$g_{\text{ср.}} = \frac{g_1 + g_2 + g_3}{3} \quad (3)$$

Определяют коэффициент пересчета на абсолютно сухую пробу:

$$K = \frac{100}{100 + g_{\text{ср.}}}, \quad (4)$$

где  $g_{\text{ср.}}$  – содержание гигроскопической влаги, %.

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

$$m_{\text{абс.сух.}} = m_{\text{возд.сух.}} \cdot K, \quad (5)$$

где  $K$  – коэффициент пересчета.

#### 8.5.5. Подготовка фарфоровых чашек.

Пустые пронумерованные чашки доводят до постоянной массы в сушильном шкафу при  $t = (105 \pm 2)^\circ\text{C}$ , охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

## 9. МЕШАЮЩИЕ ВЛИЯНИЯ

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 (-ОН). 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  $50 \text{ см}^3$  раствора) и при расширении щели спектрофотометра в 5-10 раз. Наиболее значительные неселективные помехи могут наблюдаться в присутствии больших содержаний железа, кальция, натрия (более  $3 \text{ мг/см}^3$ ). Для учета неселективного поглощения применяют дейтериевую лампу. Увеличение концентраций солей Mg, Fe, Ca, Al до  $4-5 \text{ мг/см}^3$  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  $\text{SiO}_2$  ( $> 40 \text{ мкг/см}^3$ ) 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  $3 \text{ мг/см}^3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ . 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  $3 \text{ мг/см}^3$ .

На атомную абсорбцию свинца влияние проявляется уже начиная с концентрации  $2 \text{ мг/см}^3$  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  $283,3 \text{ нм}$  смещаются вверх. Если учесть эту добавку фона, зависящую от концентрации кальция в растворе, то и графики проходят через начало координат и их наклон уменьшается с ростом концентрации кальция.

## 10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. Соответствующую определяемому металлу лампу прогревают 15-20 минут.

Устанавливают монохроматор на соответствующую анализируемому элементу длину волны.

Выбирают целесообразную ширину спектральной щели (таблица 3).

Устанавливают согласно инструкции к прибору соотношение газа и подачу воздуха для поддержания горения газа, поджигают пламя.

Ставят на распыление дистиллированную воду.

Устанавливают нулевую линию по дистиллированной воде.

10.2. 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  $0,5 \text{ M}$  хлористоводородной кислотой настолько, чтобы величина атомной абсорбции находилась в прямолинейной зависимости от концентрации определяемого элемента.

10.3. При анализе проб неизвестного состава применяют метод добавок. Этот метод исключает возможные ошибки, вызванные различием валового состава растворов проб и стандартных растворов, так как в качестве последних используются растворы проб с добавкой определяемого элемента.

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).

Содержание определяемого элемента в анализируемом растворе рассчитывают по формуле:

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

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

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

$A_0$  – 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  $\text{мг}/\text{кг}$  рассчитывают по формуле (7).

## 11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание анализируемых металлов в пробе в мг/кг ( $X$ ) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{X_p \cdot V}{m_1}, \quad (7)$$

где  $X_p$  - массовая концентрация металла в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/см<sup>3</sup>;  
 $m_1$  - масса навески в пересчете на абсолютно-сухое вещество, г;  
 $V$  - объем анализируемой пробы, см<sup>3</sup>.

Для двух параллельных определений получают два значения концентрации в мг/кг  $X_1$  и  $X_2$  и рассчитывают среднее арифметическое:

$$\bar{X} = (X_1 + X_2)/2 \quad (8)$$

Два результата не должны отличаться друг от друга на величину допускаемых расхождений между результатами анализа:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot d_{отн} \cdot \bar{X}$$

Значения величины  $d_{отн}$ , % приведены в табл. 5.

При превышении норматива  $d_{отн}$  анализ повторяют, используя резервную пробу. При повторном превышении указанного норматива  $d$  выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

## 12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты количественного анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/кг}, \quad P=0,95,$$

где:  $\bar{X}$  - концентрация металла в пробе, мг/кг;

$\Delta$  - погрешность определения массовой концентрации металла, мг/кг.

Значение  $\Delta$  рассчитывают по формуле:

$$\Delta = \bar{X} * \delta * 0,01, \quad (9)$$

где  $\delta, \%$  – доверительные границы погрешности определения элементов, представленные в таблице 2.

### 13. ОПЕРАТИВНЫЙ КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ

#### 13.1. Оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля воспроизводимости являются реальные пробы почв, донных отложений, осадков очистных сооружений. Для анализа берут удвоенное количество аналитической пробы, делят на две равные части и анализируют в полном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения измерений.

Расхождение между полученными результатами измерения  $\bar{X}_1$  и  $\bar{X}_2$  не должно превышать величины норматива оперативного контроля воспроизводимости  $D_{отн}$ .

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq 0,01 * D_{отн} * \bar{X},$$

где  $\bar{X}_1$  – результат анализа рабочей пробы, мг/кг;

$\bar{X}_2$  – результат анализа этой же пробы, полученный другим аналитиком с использованием другого набора мерной посуды и других партий реактивов, мг/кг;

$D_{отн}$  – допустимые расхождения между результатами анализа (приведены в табл. 3).

Выбор значения  $D_{отн}$  проводят по значениям:

$$\bar{X} = (\bar{X}_1 + \bar{X}_2) / 2,$$

где  $\bar{X}$  – среднее арифметическое  $\bar{X}_1$  и  $\bar{X}_2$ , мг/дм<sup>3</sup>.

Значения величины  $D_{отн}, \%$  приведены в таблице 5.

Оперативный контроль воспроизводимости производится в каждой партии проб.

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива  $D_{отн}$  выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

### 13.2. Оперативный контроль погрешности с использованием образцов для контроля

Образцами для контроля являются стандартные образцы состава почвы. С каждой партией проб анализируют два - три стандартных образца почвы. Образцы выбирают таким образом, чтобы по содержанию определяемых элементов они охватывали весь диапазон концентраций данной партии проб.

Полученный результат анализа  $\bar{X}$  не должен отличаться от аттестованного значения массовой доли элемента в стандартном образце на величину норматива оперативного контроля погрешности  $K$ .

$$|\bar{X} - C| \leq 0,01 \cdot K_{\text{отн}} \cdot C,$$

где  $\bar{X}$  - результат измерения содержания элемента в стандартном образце, мг/кг;

$C$  - аттестованное значение содержания элемента в стандартном образце, мг/кг.

Значения величины  $K_{\text{отн}}$  приведены в таблице 5.

При превышении норматива контрольное определение повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

### 13.3. Оперативный контроль погрешности 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 очистных сооружений. Анализ выполняет один аналитик в максимально стабильных условиях (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 МВИ и получают результат исходной рабочей пробы ( $X$ ). Оставшиеся две навески анализируют в соответствии с п.8.5.3 методики и в раствор, полученный после разложения образцов, делают добавку одного или нескольких определяемых металлов ( $C$ ) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой ( $X'$ ). В качестве добавки ис-

пользуют ГСО или аттестованные смеси, приготовленные на основе ГСО. Величина добавки должна составлять 50-150% от содержания металла в исходной пробе.

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$|X' - X - C| \leq K_d,$$

где  $X'$  - результат анализа рабочей пробы с добавкой, мг/кг;  
 $X$  - результат анализа рабочей пробы, мг/кг;  
 $C$  - величина добавки анализируемого компонента, мг/кг;  
 $K_d$  - норматив оперативного контроля погрешности.

Норматив оперативного контроля погрешности (допускаемое значение разности между результатом контрольного измерения пробы с добавкой -  $X'$ , пробы -  $X$  и величиной добавки -  $C$ ) во всем диапазоне определяемых содержаний рассчитывают по формулам:

- при проведении внутрилабораторного контроля ( $P=0,90$ )

$$K_d = 0,84 \sqrt{(\Delta_x)^2 + (\Delta_{x'})^2}, \text{ мг/кг}, \quad (10)$$

- при проведении внешнего контроля ( $P=0,95$ )

$$K_d = \sqrt{(\Delta_x)^2 + (\Delta_{x'})^2}, \text{ мг/кг}, \quad (11)$$

где  $\Delta_x$  и  $\Delta_{x'}$  (мг/кг) – значения характеристики погрешности, соответствующие массовой концентрации определяемого компонента в пробе, пробе с добавкой соответственно.

$\Delta_x = 0,01 \cdot \delta_x \cdot X$  ( $X$  – массовая концентрация определяемого компонента в пробе);

$\Delta_{x'} = 0,01 \cdot \delta_{x'} \cdot X'$  ( $X'$  – массовая концентрация определяемого компонента в пробе с добавкой).

Значения  $\delta_x$  ( $\delta_{x'}$ ) приведены в таблице 2.

Таблица 5

**Значение нормативов оперативного контроля воспроизводимости  
сходности, и погрешности (с применением образцов)**

Наименование определяемого компонента и диапазон измерений, мг/кг	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, $D_{отн}, \%$ (для двух результатов измерений, $n=2$ ) ( $P=0,95$ )	Норматив оперативного контроля сходности, $d_{отн}, \%$ (для двух результатов параллельных определений, $n=2$ ) ( $P=0,95$ )	Норматив внешнего оперативно-го контроля погрешности, $K_{отн}, \%$ ( $P=0,95$ )	Норматив внутрилабораторного оперативно-го контроля погрешности, $K_{отн}, \%$ ( $P=0,90$ )
<u>Мель</u> от 20 до 100 вкл. св. 100 до 500 вкл.	36 25	30 21	30 20	25 17
<u>Кадмий</u> от 5 до 10 вкл. св. 10 до 100 вкл.	42 30	35 25	34 25	29 21
<u>Цинк</u> от 20 до 100 вкл. св. 100 до 500 вкл.	39 28	33 23	31 23	26 19
<u>Свинец</u> от 100 до 500 вкл.	30	25	25	21
<u>Никель</u> от 50 до 100 вкл. св. 100 до 500 вкл.	33 28	28 23	27 23	23 19
<u>Марганец</u> От 200 до 500 вкл. св.500 до 2000 вкл.	30 25	25 21	25 20	21 17

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ**

УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ-  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ  
МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

THE URALS SCIENTIFIC  
RESEARCH INSTITUTE  
OF METROLOGY-  
STATE SCIENTIFIC  
METROLOGICAL CENTRE

620219, Екатеринбург,  
ГСП-824,  
ул. Красноармейская, 4

Факс: (3432) 55-20-39  
Телефон: (3432) 55-26-18  
E-mail: DOBROV@jamsis.nplik.ru

4, Krasnoarmeyskaya st.,  
Ekaterinburg,  
620219 RUSSIA

Fax: (3432) 55-20-39  
Phone: (3432) 55-26-18  
E-mail: DOBROV@jamsis.nplik.ru

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.03.01.045 / 2002  
CERTIFICATE  
об аттестации методики выполнения измерений**

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

разработанная ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва)

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.

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

1 Диапазон измерений, значения характеристики относительной погрешности измерений и ее составляющих при доверительной вероятности  $P=0,95$

Наименование определяемого компонента и диапазон измерений, мг/кг	Характеристика погрешности (границы, в которых находится погрешность), $\pm \delta$ , %	Характеристика случайной составляющей погрешности (среднее квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности), $\sigma(\delta)$ , %	Характеристика систематической составляющей погрешности (границы, в которых находится систематическая составляющая погрешности), $\pm \delta_s$ , %
<b>Медь</b> от 20 до 100 вкл. св. 100 до 500 вкл.	30 20	13 9	15 10
<b>Кадмий</b> от 5 до 10 вкл. св. 10 до 100 вкл.	34 25	15 11	17 12
<b>Цинк</b> от 20 до 100 вкл. св. 100 до 500 вкл.	31 23	14 10	15 12
<b>Свинец</b> от 100 до 500 вкл.	25	11	12
<b>Никель</b> от 50 до 100 вкл. св. 100 до 500 вкл.	27 23	12 10	14 12
<b>Марганец</b> от 200 до 500 вкл. св. 500 до 2000 вкл.	25 20	11 9	12 10

## 2 Значения нормативов контроля

### 2.1 Относительные значения нормативов оперативного контроля воспроизводимости, сходимости, погрешности (с применением образцов)

Наименование определяемого компонента и диапазон измерений, мг/кг	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, $D_{опт.}$ % (для двух результатов измерений, $n=2$ ) ( $P=0.95$ )	Норматив оперативного контроля сходимости, $d_{опт.}$ % (для двух результатов параллельных определений, $n=2$ ) ( $P=0.95$ )	Норматив внешнего оперативного контроля погрешности, $K_{опт.}$ % ( $P=0.95$ )	Норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности, $K_{опт.}$ % ( $P=0.90$ )
<b>Медь</b> от 20 до 100 вкл. св. 100 до 500 вкл.	36 25	30 21	30 20	25 17
<b>Кадмий</b> от 5 до 10 вкл. св. 10 до 100 вкл.	42 30	35 25	34 25	29 21
<b>Цинк</b> от 20 до 100 вкл. св. 100 до 500 вкл.	39 28	33 23	31 23	26 19
<b>Свинец</b> от 100 до 500 вкл.	30	25	25	21
<b>Никель</b> от 50 до 100 вкл. св. 100 до 500 вкл.	33 28	28 23	27 23	23 19
<b>Марганец</b> от 200 до 500 вкл. св. 500 до 2000 вкл.	30 25	25 21	25 20	21 17

### 2.2 Значения норматива оперативного контроля стабильности градуировочной характеристики при доверительной вероятности $P=0.95$

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Норматив оперативного контроля градуировочной характеристики, $K_{гр.опт.}$ %
от 0.2 до 5.0 вкл.	15

### 2.3 Значения нормативов оперативного контроля погрешности при проведении контроля методом добавок

Норматив оперативного контроля погрешности (допускаемое значение разности между результатом контрольного измерения пробы с добавкой -  $X'$ , пробы -  $X$  и величиной добавки -  $C$ ) рассчитывают по формулам:

- при проведении внутрилабораторного контроля ( $P = 0.90$ )

$$K_n = 0.84 \sqrt{(\Delta_{X'})^2 + (\Delta_X)^2}, \text{ мг/кг};$$

- при проведении внешнего контроля ( $P = 0.95$ )

$$K_n = \sqrt{(\Delta_{X'})^2 + (\Delta_X)^2}, \text{ мг/кг},$$

где  $\Delta_{X'}$ ,  $\Delta_X$  (мг/кг) - значения характеристики погрешности (без учета знака), соответствующие массовой концентрации определяемого компонента в пробе с добавкой, соответственно.

$\Delta_X = 0.01 \delta_X X$  ( $X$  - массовая концентрация определяемого компонента в пробе);

$\Delta_{X'} = 0.01 \delta_{X'} X'$  ( $X'$  - массовая концентрация определяемого компонента в пробе с добавкой).

Значения  $\delta_X$ , ( $\delta_{X'}$ ) приведены в таблице 2.3.

3 Дата выдачи свидетельства 10.04.2007

Срок действия до 10.04.2007

Зам. директора по научной работе

И.Е.Добровянский

