

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ЭКОЛОГИИ**

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Председателя

Государственного комитета РФ

по охране окружающей среды

А. А. Соловьянов

Шош 1998 г.



КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

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

ПНД Ф 16.1:2.2:3.19-98

**Методика допущена для целей государственного экологического
контроля.**

**Москва 1998 г.
(издание 2004 г.)**

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

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

Протокол № 9 заседания НТС от 12.10.2004 г.



Г.М. Цветков

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

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

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

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

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

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

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

1 ПРИНЦИП МЕТОДА

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

Оптимальная область pH образования комплекса 5,0-5,2. Для образования комплекса достаточен 6-кратный избыток XAS и 10-кратный избыток ЦП. Закон Бера выполняется при содержании бериллия от 0,1 до 1,3 мкг в объеме 50 см³.

Максимум поглощения комплексного соединения 620 нм.

Высокая чувствительность определения бериллия (0,002 мкг/см³) обусловлена образованием крупной молекулы тройного комплексного соединения Be-XAS-ЦП с соотношением компонентов: Be:XAS:ЦП=1:2:5, мало растворимого в воде. Введение в систему 0,5%-ного раствора желатина способствует гомогенизации фотометрируемого раствора и снижает светопоглощение холостого опыта, чем обусловлена строгая дозировка раствора желатина.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

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

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерений, оборудование

- Спектрофотометр любого типа, позволяющий измерить оптическую плотность в области 620 нм.
- Весы лабораторные любого типа, например ВЛР-200, ГОСТ 24104-2001.
- Гири, ГОСТ 7328-2001.
- рН-метр или иономер любого типа со стеклянным электродом.
- Печь муфельная любого типа, позволяющая достигать температуры 700⁰С.
- Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 см³, 2 класса точности, ГОСТ 29227-91.
- Пипетки с одной отметкой вместимостью 5, 10, 20, 50 см³, 2 класса точности, ГОСТ 29169-91.
- Колбы мерные 1-25 (50, 100, 200, 500)-2, ГОСТ 1770-74.
- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25), ГОСТ 1770-74.
- Стаканы В-1-50 (100, 300) ТХС, ГОСТ 25336-82.

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

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

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

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

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

3.2 Реактивы и материалы

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

- Аммоний лимоннокислый трехзамещенный.
 - Алюминий хлористый, ГОСТ 3759-75.
 - Натрий пироксернокислый .
 - Калий-натрий виннокислый, 4-водный (сегнетова соль), ГОСТ 5845-79.
 - Натрий уксуснокислый, ГОСТ 199-78.
 - Трилон Б, ГОСТ 10652-73.
 - Хромазурол S, ТУ 6-09-05-1175.
 - N-цетилпиридиний бромистый, ТУ 6-09-70.
 - Дистиллированная вода, ГОСТ 6709-72.
 - Желатин пищевой, ГОСТ 11293-89.
 - Натрий углекислый (безводный), ГОСТ 83-79.
 - Фильтры обеззоленные, “белая лента”, диаметром 9 см, ТУ 6-09-1678-86.
 - Бумага универсальная для определения pH, ТУ 6-09-1181-76.
- Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже ч.д.а.

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

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

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

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

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

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

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

| | |
|---------------------------------|---|
| Температура окружающего воздуха | $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$; |
| Относительная влажность | не более 80% при $t=25^\circ\text{C}$; |
| Атмосферное давление | $(84-106)$ кПа; |
| Частота переменного тока | (50 ± 1) Гц; |
| Напряжение в сети | (220 ± 22) В. |

7 ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

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

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

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

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

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора к работе

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

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Азотная кислота, разбавленная 1:1.

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

8.2.2 Серная кислота, разбавленная 1:1.

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

8.2.3 Соляная кислота, разбавленная 1:1.

К объему дистиллированной воды прибавляют равный объем соляной кислоты.

8.2.4 Соляная кислота, разбавленная 1:10.

К 100 см³ дистиллированной воды прибавляют 10 см³ соляной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.5 Аммиак, разбавленный 1:1.

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

8.2.6 Аммиак, разбавленный 1:10.

К 100 см³ дистиллированной воды прибавляют 10 см³ аммиака. Срок хранения не ограничен.

8.2.7 Аммоний лимоннокислый трехзамещенный, 1%-ный раствор.

1 г соли растворяют в 100 см³ дистиллированной воды.

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

40 г соли растворяют в 60 см³ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.9 Натрий уксуснокислый, раствор с концентрацией 2 моль/дм³.

136 г NaCH₃COO×3H₂O растворяют в 500 см³ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.10 Трилон Б, раствор с концентрацией 2 моль/дм³.

37 г трилона Б растворяют в 500 см³ дистиллированной воды, при необходимости фильтруют. Срок хранения не ограничен.

8.2.11 Хромазуrol S, 0,04% водноэтанольный раствор.

Навеску реагента хромазуrola S, массой 0,250 г растворяют в 50-70 см³ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу емкостью 250 см³, добавляют 125 см³ этилового спирта, 1,5 см³ азотной кислоты, разбавленной (1:1) и сразу же 0,25 г мочевины. Полученный раствор разбавляют до метки водой и перемешивают. 100 см³ полученного 0,1% раствора переносят в мерную колбу на 250 см³, добавляют 73 см³ этилового спирта и разбавляют до метки водой. Срок хранения не ограничен.

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

0,04 г N-цетилпиридиния бромистого растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен. Раствор должен быть прозрачным. При выпадении кристаллов раствор нагревают до их растворения.

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

0,5 г желатина растворяют в 100 см³ горячей дистиллированной воды. Срок хранения 2 дня.

8.2.14 Раствор алюминия, содержащий 5 мг/см³ Al.

Навеску препарата $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, равную 4,46 г растворяют в воде с добавлением нескольких капель концентрированной соляной кислоты при нагревании. Полученный раствор переводят в мерную колбу на 100 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают. Срок хранения неограничен (раствор должен быть прозрачным).

8.2.15 Силикагель.

Кремниевую кислоту растирают в фарфоровой ступке, раздавливая комочки (почти до пудрообразного состояния), помещают в стакан емкостью 300 см³, заливают холодной водой (слоем высотой 12-13 см) и хорошо перемешивают. После отстаивания в течение 7-10 минут верхний слой (мут) сливают декантацией. Эту операцию повторяют 2-3 раза. Затем к добавляемой воде приливают несколько капель концентрированного раствора аммиака, перемешивают и, после отстаивания в течение 10 минут, сливают верхний слой декантацией. Снова заливают водой, к которой добавлено 2-3 см³ раствора уксуснокислого натрия с концентрацией 2 моль/дм³, перемешивают и, после отстаивания в течение 10 минут фильтруют через воронку Бюхнера. Промывают водой 2-3 раза и сушат на воздухе на фильтровальной бумаге. Хранят в закрытой склянке. Срок хранения не ограничен.

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

53 г Na₂CO₃ растворяют при слабом нагревании в 1 дм³ дистиллированной воды. При необходимости фильтруют. Срок хранения не ограничен.

8.2.17 Заполнение хроматографической колонки силикагелем.

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

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

8.3 Приготовление градуировочных растворов

8.3.1 Приготовление рабочего раствора А с концентрацией бериллия 0,1 мг/см³.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСОР бериллия с концентрацией 1,0 мг/см³. Отбирают пипеткой 5,0 см³ раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, прибавляют несколько капель соляной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Срок хранения 3-4 месяца (раствор должен быть прозрачным).

8.3.2 Приготовление рабочего раствора Б с концентрацией бериллия 0,01 мг/см³.

В мерную колбу на 100 см³ отбирают пипеткой 10 см³ раствора А, добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения раствора 2-3 недели (раствор должен быть прозрачным).

8.3.3 Приготовление рабочего раствора В с концентрацией бериллия 0,001 мг/см³.

В мерную колбу на 100 см³ отбирают пипеткой 10 см³ раствора Б, добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Готовят в день применения.

8.3.4 Приготовление рабочего раствора Г с концентрацией бериллия 0,0002 мг/см³.

В мерную колбу на 100 см³ отбирают пипеткой 20 см³ раствора В, добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Готовят в день применения.

8.3.5 Приготовление рабочего раствора Д с концентрацией бериллия 0,0001 мг/см³.

В мерную колбу на 100 см³ отбирают пипеткой 50 см³ раствора Г, прибавляют несколько капель соляной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Раствор готовят в день применения.

8.4 Построение градуировочного графика

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

В стаканы на 50 см³ отбирают 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора Г, содержащего 0,2 мкг/см³ Ве, 20-25 см³ воды, необходимый объем фонового раствора алюминия, соответствующий содержанию алюминия в аликвотной части. Затем прибавляют раствор трилона Б (с концентрацией 0,2 моль/дм³) в количестве, необходимом для связывания введенного количества алюминия плюс 1 см³ избытка (на каждые 2 мг Al₂O₃, содержащегося в аликвотной части раствора требуется 1 см³ трилона Б), устанавливают рН 4,5-5,0 по рН-метру с добавлением аммиака (1:10) или соляной кислоты (1:10). Электроды рН-метра обмывают водой, накрывают стакан стеклом и нагревают раствор до кипения.

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

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

В стакан на 50 см^3 отбирают 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; $4,0 \text{ см}^3$ стандартного раствора Д, содержащего $0,1 \text{ мкг/см}^3$ бериллия, 15 см^3 воды, $3,0 \text{ см}^3$ трилона Б (с концентрацией $0,2 \text{ моль/дм}^3$) и нейтрализуют по рН-метру до рН 4,5-5,0. Электроды обмывают водой, накрывают стакан стеклом и нагревают раствор до кипения. К охлажденному раствору приливают 1 см^3 0,5% раствора желатина, $0,5 \text{ см}^3$ 0,04%-ного ХАС, $1,0 \text{ см}^3$ 0,04% ЦП, затем по каплям раствор ацетата натрия (с концентрацией 2 моль/дм^3) до рН 5,2¹.

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

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

¹ Лимоннокислый аммоний в этом случае не вводят.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

$$|X - C| \leq 1,96 \cdot C \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_s},$$

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

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

σ_{R_s} – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

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

Значения σ_R приведены в таблице 1.

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

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

9 УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В условиях образования комплекса бериллия с XAS и ЦП аналогичные комплексы образует большинство сопутствующих элементов, даже таких как кальций и магний. Для устранения их влияния используют раствор трилона Б с концентрацией 0,2 моль/дм³, который при pH 4,5-5,0 и кипячении раствора образует устойчивые комплексные соединения, не мешающие комплексообразованию Be(II) с XAS и ЦП. Введением в анализируемый раствор до 7 см³ трилона Б с концентрацией 0,2 моль/дм³ можно замаскировать до 10 мг Al. Мешающее влияние до 20 мкг U(IV) устраняют добавлением 0,5 см³ 1%-ного раствора лимоннокислого аммония. В условиях фотометрического определения бериллия с XAS и ЦП не мешают ионы порообразующих элементов и цветных металлов, а также 1000 мкг TiO₂, 500 мкг Zr(IV), Bi(III), Sn(IV), 50 мкг Nb₂O₅, Mo(VI), W(VI), U(V), 40 мкг Th, 20 мкг U(VI).

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

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

Сорбция бериллия из растворов, содержащих 10-12 см³ раствора трилона Б с концентрацией 0,2 моль/дм³ и 2,5 см³ 40%-ного раствора сегнетовой соли в объеме 100-150 см³, количественна при скорости пропускания раствора не более 2,5 см³/мин при pH 5,5-8,0. Емкость применяемого сорбента по бериллию в динамическом режиме составляет не менее 50 мкг/г сорбента, что позволяет работать с навеской сорбента 0,5 г в указанных условиях.

В условиях сорбции бериллия сорбируются также ионы тория, титана (IV), циркония (IV), олова (IV), урана (VI), которые легко десорбируются с сорбента при промывании его даже раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм³. Промыванием колонки перед элюированием бериллия раствором карбоната натрия с концентрацией 0,5 моль/дм³ при pH 8,0 можно предварительно удалить с нее до 400 мкг сорбированного U (VI) и только после этого элюировать бериллий 5 см³ соляной кислоты (1:1) и водой до нейтральной реакции. При отсутствии в пробах перечисленных выше элементов операцию их устранения в ходе анализа можно опустить. Другие сорбирующиеся ионы не мешают проведению реакции при их содержаниях, указанных выше.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Разложение навески пробы

Навеску пробы, в зависимости от предполагаемого содержания (см. табл. 2) помещают в платиновый или стеклоглеродный тигель и прокаливают в муфельной печи при 450-500° С в течение 30-40 минут, смачивают водой, приливают 10-15 см³ фтористоводородной кислоты, 4-5 капель серной кислоты (1:1) и упаривают до начала выделения паров серной кислоты. Обмывают стенки тигля водой, прибавляют 5 см³ фтористоводородной кислоты и упаривают досуха. Остаток сплавляют с 3-4 г пиротермоокислого натрия.

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

Таблица 2

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

Плав растворяют, добавляя 10 см³ соляной кислоты и воду при нагревании, переносят в стакан на 100-300 см³ (в зависимости от навески пробы), разбавляют водой до 50-70 см³ и кипятят до полного растворения солей.

Полученный раствор переносят в мерную колбу на 100-500 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают. При наличии нерастворимого остатка его отфильтровывают через фильтр "белая лента", переносят в платиновый тигель, прокалывают фильтр с осадком в муфельной печи и остаток сплавляют с небольшим количеством пиросернистого натрия. Плав выщелачивают водой с добавлением 1-2 см³ соляной кислоты и присоединяют к основному раствору.

10.2 Определение бериллия при содержании бериллия выше 2 мг/кг

Аликвотную часть полученного раствора, содержащую 0,2-1,5 мкг бериллия, помещают в стакан емкостью 50 см³, приливают пипеткой 3-7 см³ раствора трилона Б с концентрацией 0,2 моль/дм³ (объем трилона Б вводят из расчета 1 см³ трилона Б на 2 мг Al₂O₃ + 1 см³ избытка). Например, при содержании в горных породах 20% Al₂O₃ и определении 2 мг/кг Be при использовании навески 0,5 г и аликвотной части 10 см³, добавляют 5+1 см³ раствора трилона Б с концентрацией 0,2 моль/дм³, чтобы связать 10 мг Al.

Далее приливают 10-15 см³ воды и устанавливают на рН-метре значение рН полученного раствора около 4,5-5,0 добавлением раствора аммиака (1:10) при перемешивании. Полученный раствор накрывают часовым стеклом и нагревают до начала закипания. Охлаждают до комнатной температуры, приливают пипеткой 2 см³ 0,5% раствора желатина, 0,5 см³ 1% раствора лимоннокислого аммония, 1,5 см³ 0,04% ХАС и 2 см³ 0,04% раствора ЦП, устанавливают рН 5,0-5,1 добавлением 1-2 капель раствора ацетата натрия с концентрацией 2 моль/дм³. Полученный раствор переносят в мерную колбу на 50 см³,

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

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

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

Добавляют пипеткой необходимый объем раствора трилона Б с концентрацией $0,2\text{ моль/дм}^3$, $2,5\text{ см}^3$ 40% раствора сегнетовой соли, разбавляют до необходимого объема водой (табл.3) и устанавливают на рН-метре рН 7,5-8,0 добавлением раствора аммиака сначала концентрированного, затем - разбавленного (1:10). Прозрачный раствор² пропускают через подготовленную колонку, заполненную 0,5 г силикагеля, предварительно обработанную водой с рН 8-9. Скорость пропускания раствора не должна превышать $2,5\text{ см}^3/\text{мин}$.

После пропускания всего раствора стакан обмывают $5-10\text{ см}^3$ воды с рН 8-9 и промывают им колонку.

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

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

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

Таблица 3

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

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

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

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

0,2 - концентрация стандартного раствора бериллия, соответствующая содержанию бериллия в аликвотной части анализируемой пробы, мкг/см³;

V_{Be} - объем стандартного раствора бериллия, соответствующий содержанию бериллия в аликвотной части анализируемой пробы, см³;

$V_{\text{ал}}$ - объем аликвотной части раствора, взятой для анализа, см³;

$V_{\text{нав}}$ - объем анализируемого раствора, в который была переведена навеска анализируемой пробы после вскрытия, см³;

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

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

Таблица 4

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

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

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

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

где Δ - показатель точности методики.

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

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

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

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

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

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

13.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода варьирования навески

Образцами для контроля являются рабочие пробы твердых сыпучих материалов.

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

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = | X' - X |$$

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

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

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

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

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

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия

$$K_k \leq K \quad (1)$$

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = | C_0 - C |$$

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

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_a,$$

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

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия

$$K_k \leq K \quad (2)$$

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

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

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

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» -
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ
МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

620219, Екатеринбург,
ГСП-824,
ул. Красноармейская, 4, л/б. 224

Факс: (343) 350-21-17
Телефон: (343) 350-22-95
E-mail: metod224@urim.ru

«THE URALS RESEARCH
INSTITUTE FOR
METROLOGY» -
STATE SCIENTIFIC
METROLOGICAL CENTRE

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str.,
620219, GSP-824, Ekaterinburg,
Russia

Факс: (343) 350-21-17
Phone: (343) 350-22-95
E-mail: metod224@urim.ru

**С В И Д Е Т Е Л Ъ С Т В О № 224.13.03.277 / 2004
C E R T I F I C A T E**

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовой доли (валового содержания) бериллия в твердых сыпучих материалах фотометрическим методом с хромазуролом S и бромистым цетилпиридинием.

разработанная Всероссийским научно-исследовательским институтом минерального сырья им. Н.Ф. Федоровского (ВИМС, г. Москва).

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

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

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

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

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

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

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

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

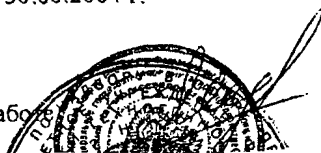
- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрिलाбораторной прецизионности, погрешности).

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

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

4. Дата выдачи свидетельства 30.06.2004 г.

Зам. директора по научной работе



И.Е.Добровинский