

**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЮ

**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»**



Научный совет по
аналитическим методам

Химические и спектральные методы
Методика № 172 - С

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ, ТИТАНА, АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА, КАЛЬЦИЯ,
МАГНИЯ, МАРГАНЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДНОМ И НЕРУДНОМ
МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ, ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
ПЛАМЕННЫМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ**

(редакция 2010 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2010

**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЮ

**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»**



Научный совет по
аналитическим методам

Химические и спектральные методы
Методика № 172 - С

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ, ТИТАНА, АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА, КАЛЬЦИЯ,
МАГНИЯ, МАРГАНЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДНОМ И НЕРУДНОМ
МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ, ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
ПЛАМЕННЫМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ**

(редакция 2010 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2010

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа горных пород, рудного и нерудного минерального сырья, продуктов их первичной переработки, отвалов, отходов минерального происхождения, почв, донных отложений, золы растений для определения в них кремния, титана, алюминия, железа, кальция, магния и марганца пламенным атомно-абсорбционным методом.

Диапазоны измерений определяемых элементов и их оксидов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазоны определяемых содержаний

| № п/п | Элементы | Оксиды элементов | Диапазоны измерений, массовая доля, % | |
|-------|----------|--------------------------------------|---------------------------------------|------------------|
| | | | Элементы | Оксиды элементов |
| 1 | Si | SiO ₂ | 0,23 – 23,0 | 0,50 – 50,0 |
| 2 | Fe общ | Fe ₂ O ₃ (общ) | 0,035 – 28,0 | 0,050 – 40,0 |
| 3 | Al | Al ₂ O ₃ | 0,050 – 16,0 | 0,10 – 30,0 |
| 4 | Ca | CaO | 0,070 – 21,0 | 0,10 – 30,0 |
| 5 | Mg | MgO | 0,030 – 24,0 | 0,050 – 40,0 |
| 6 | Ti | TiO ₂ | 0,060 – 3,0 | 0,10 – 5,0 |
| 7 | Mn | MnO | 0,0040 – 4,0 | 0,0050 – 5,0 |

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Граница суммарной погрешности результата измерений массовой доли элементов и их оксидов в определяемых объектах приведены в таблице 2.

Указанные в таблице 2 погрешности соответствуют требованиям к погрешности измерений, установленным ОСТ 41-08-212-04, ГОСТ 17.4.3.03-85 и принятым в МПР России.

Таблица 2 – Диапазоны измерений, значения показателей точности (погрешности) повторяемости и воспроизводимости

| Диапазон измерений элементов и их оксидов, массовая доля, % | Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , массовая доля, % | | Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , массовая доля, % | | Показатель точности (границы погрешности при вероятности $P=0,95$) $\pm\Delta$, массовая доля, % | |
|---|---|---------|---|---------|--|---------|
| | Оксид элемента | Элемент | Оксид элемента | Элемент | Оксид элемента | Элемент |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| КРЕМНИЙ | | | | | | |
| от 0,20 до 0,50 вкл. | - | 0,06 С | - | 0,12 С | - | 0,24 С |
| св. 0,50 до 1,0 вкл. | 0,06 С | 0,05 С | 0,12 С | 0,09 С | 0,24 С | 0,18 С |
| св. 1,0 до 2,0 вкл. | 0,05 С | 0,035 С | 0,093 С | 0,07 С | 0,18 С | 0,14 С |
| св. 2,0 до 5,0 вкл. | 0,034 С | 0,025 С | 0,068 С | 0,05 С | 0,13 С | 0,10 С |
| св. 5,0 до 10,0 вкл. | 0,025 С | 0,016 С | 0,050 С | 0,032 С | 0,10 С | 0,06 С |
| св. 10,0 до 20,0 вкл. | 0,016 С | 0,008 С | 0,032 С | 0,016 С | 0,06 С | 0,03 С |
| св. 20,0 до 30,0 вкл. | 0,010 С | 0,005 С | 0,019 С | 0,010 С | 0,04 С | 0,02 С |
| св. 30,0 до 40,0 вкл. | 0,007 С | - | 0,013 С | - | 0,03 С | - |
| св. 40,0 до 50,0 вкл. | 0,005 С | - | 0,010 С | - | 0,02 С | - |
| ЖЕЛЕЗО, общ | | | | | | |
| от 0,020 до 0,050 вкл. | - | 0,14 С | - | 0,27 С | - | 0,53 С |
| св. 0,050 до 0,10 вкл. | 0,13 С | 0,12 С | 0,25 С | 0,23 С | 0,49 С | 0,45 С |
| св. 0,10 до 0,20 вкл. | 0,11 С | 0,10 С | 0,21 С | 0,20 С | 0,41 С | 0,39 С |
| св. 0,20 до 0,50 вкл. | 0,09 С | 0,08 С | 0,17 С | 0,15 С | 0,33 С | 0,29 С |
| св. 0,50 до 1,0 вкл. | 0,07 С | 0,06 С | 0,13 С | 0,11 С | 0,26 С | 0,22 С |
| св. 1,0 до 2,0 вкл. | 0,05 С | 0,05 С | 0,10 С | 0,09 С | 0,20 С | 0,18 С |
| св. 2,0 до 5,0 вкл. | 0,035 С | 0,028 С | 0,07 С | 0,056 С | 0,14 С | 0,11 С |
| св. 5,0 до 10,0 вкл. | 0,022 С | 0,015 С | 0,043 С | 0,030 С | 0,08 С | 0,06 С |
| св. 10,0 до 20,0 вкл. | 0,011 С | 0,008 С | 0,021 С | 0,016 С | 0,04 С | 0,03 С |
| св. 20,0 до 30,0 вкл. | 0,007 С | 0,005 С | 0,014 С | 0,010 С | 0,03 С | 0,02 С |
| св. 30,0 до 40,0 вкл. | 0,006 С | - | 0,011 С | - | 0,02 С | - |
| АЛЮМИНИЙ | | | | | | |
| от 0,050 до 0,10 вкл. | - | 0,12 С | - | 0,24 С | - | 0,47 С |
| св. 0,10 до 0,20 вкл. | 0,13 С | 0,09 С | 0,25 С | 0,18 С | 0,49 С | 0,35 С |
| св. 0,20 до 0,50 вкл. | 0,09 С | 0,07 С | 0,18 С | 0,14 С | 0,35 С | 0,27 С |
| св. 0,50 до 1,0 вкл. | 0,07 С | 0,06 С | 0,14 С | 0,11 С | 0,27 С | 0,22 С |
| св. 1,0 до 2,0 вкл. | 0,06 С | 0,04 С | 0,11 С | 0,085 С | 0,22 С | 0,17 С |
| св. 2,0 до 5,0 вкл. | 0,04 С | 0,030 С | 0,085 С | 0,060 С | 0,17 С | 0,12 С |
| св. 5,0 до 10,0 вкл. | 0,033 С | 0,021 С | 0,065 С | 0,041 С | 0,13 С | 0,08 С |
| св. 10,0 до 20,0 вкл. | 0,019 С | 0,013 С | 0,038 С | 0,025 С | 0,07 С | 0,05 С |
| св. 20,0 до 30,0 вкл. | 0,013 С | - | 0,026 С | - | 0,05 С | - |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------------------------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|
| КАЛЬЦИЙ | | | | | | |
| от 0,050 до 0,10 вкл. | - | 0,12 С | - | 0,24 С | - | 0,47 С |
| св. 0,10 до 0,20 вкл. | 0,11 С | 0,09 С | 0,22 С | 0,18 С | 0,43 С | 0,35 С |
| св. 0,20 до 0,50 вкл. | 0,08 С | 0,07 С | 0,16 С | 0,13 С | 0,31 С | 0,25 С |
| св. 0,50 до 1,0 вкл. | 0,06 С | 0,05 С | 0,12 С | 0,10 С | 0,24 С | 0,20 С |
| св. 1,0 до 2,0 вкл. | 0,05 С | 0,04 С | 0,095 С | 0,08 С | 0,19 С | 0,16 С |
| св. 2,0 до 5,0 вкл. | 0,04 С | 0,029 С | 0,070 С | 0,058 С | 0,14 С | 0,11 С |
| св. 5,0 до 10,0 вкл. | 0,026 С | 0,021 С | 0,052 С | 0,042 С | 0,10 С | 0,08 С |
| св. 10,0 до 20,0 вкл. | 0,017 С | 0,013 С | 0,033 С | 0,026 С | 0,07 С | 0,05 С |
| св. 20,0 до 30,0 вкл. | 0,012 С | 0,009 С | 0,023 С | 0,018 С | 0,05 С | 0,04 С |
| МАГНИЙ | | | | | | |
| от 0,020 до 0,050 вкл. | - | 0,15 С | - | 0,30 С | - | 0,59 С |
| св. 0,050 до 0,10 вкл. | 0,15 С | 0,12 С | 0,29 С | 0,23 С | 0,57 С | 0,45 С |
| св. 0,10 до 0,20 вкл. | 0,11 С | 0,09 С | 0,22 С | 0,17 С | 0,43 С | 0,33 С |
| св. 0,20 до 0,50 вкл. | 0,08 С | 0,06 С | 0,16 С | 0,12 С | 0,31 С | 0,24 С |
| св. 0,50 до 1,0 вкл. | 0,06 С | 0,05 С | 0,12 С | 0,09 С | 0,24 С | 0,18 С |
| св. 1,0 до 2,0 вкл. | 0,05 С | 0,035 С | 0,090 С | 0,07 С | 0,18 С | 0,14 С |
| св. 2,0 до 5,0 вкл. | 0,033 С | 0,025 С | 0,065 С | 0,050 С | 0,13 С | 0,10 С |
| св. 5,0 до 10,0 вкл. | 0,024 С | 0,017 С | 0,048 С | 0,034 С | 0,09 С | 0,07 С |
| св. 10,0 до 20,0 вкл. | 0,017 С | 0,012 С | 0,034 С | 0,024 С | 0,07 С | 0,05 С |
| св. 20,0 до 30,0 вкл. | 0,013 С | 0,009 С | 0,025 С | 0,018 С | 0,05 С | 0,04 С |
| св. 30,0 до 40,0 вкл. | 0,010 С | - | 0,019 С | - | 0,04 С | - |
| ТИТАН | | | | | | |
| от 0,050 до 0,10 вкл. | - | 0,07 С | - | 0,14 С | - | 0,27 С |
| св. 0,10 до 0,20 вкл. | 0,07 С | 0,06 С | 0,14 С | 0,12 С | 0,27 С | 0,24 С |
| св. 0,20 до 0,50 вкл. | 0,06 С | 0,05 С | 0,11 С | 0,09 С | 0,22 С | 0,18 С |
| св. 0,50 до 1,0 вкл. | 0,05 С | 0,037 С | 0,090 С | 0,073 С | 0,18 С | 0,14 С |
| св. 1,0 до 2,0 вкл. | 0,035 С | 0,031 С | 0,070 С | 0,062 С | 0,14 С | 0,12 С |
| св. 2,0 до 5,0 вкл. | 0,028 С | 0,020 С | 0,055 С | 0,040 С | 0,11 С | 0,08 С |
| МАРГАНЕЦ | | | | | | |
| от 0,0020 до 0,0050 вкл. | - | 0,15 С | - | 0,30 С | - | 0,59 С |
| св. 0,0050 до 0,010 вкл. | 0,15 С | 0,14 С | 0,29 С | 0,27 С | 0,57 С | 0,53 С |
| св. 0,010 до 0,020 вкл. | 0,14 С | 0,12 С | 0,27 С | 0,24 С | 0,53 С | 0,47 С |
| св. 0,020 до 0,050 вкл. | 0,12 С | 0,10 С | 0,23 С | 0,20 С | 0,45 С | 0,39 С |
| св. 0,050 до 0,10 вкл. | 0,10 С | 0,09 С | 0,20 С | 0,17 С | 0,39 С | 0,33 С |
| св. 0,10 до 0,20 вкл. | 0,07 С | 0,06 С | 0,14 С | 0,12 С | 0,27 С | 0,24 С |
| св. 0,20 до 0,50 вкл. | 0,05 С | 0,04 С | 0,10 С | 0,08 С | 0,20 С | 0,16 С |
| св. 0,50 до 1,0 вкл. | 0,034 С | 0,028 С | 0,067 С | 0,055 С | 0,13 С | 0,11 С |
| св. 1,0 до 2,0 вкл. | 0,024 С | 0,020 С | 0,048 С | 0,040 С | 0,09 С | 0,08 С |
| св. 2,0 до 5,0 вкл. | 0,016 С | 0,014 С | 0,032 С | 0,027 С | 0,06 С | 0,05 С |

Примечание:

Диапазоны измерений определяемых элементов и их оксиды в соответствии с таблицей 1.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы.

3.1. Средства измерений

-Атомно-абсорбционный спектрофотометр любого типа с дейтериевой коррекцией фона или эффектом Зеемана.

-Спектральные лампы любого типа, излучающие спектр определяемых элементов.

-Весы лабораторные аналитические ВР 221S, I (специального) класса точности с дискретностью 0,1 мг и средним квадратическим отклонением не более 0,3 мг по ГОСТ Р 53228-2008.

-Весы лабораторные СРА 6202S, II (высокого) класса точности с дискретностью 10 мг по ГОСТ Р 53228-2008.

-Колбы мерные 1-25 (100, 500, 1000)-2 по ГОСТ 1770-74.

-Пипетки мерные 1-2-1-5 по ГОСТ 29227-91;

-Пипетки мерные 1-2-5 (10) по ГОСТ 29169-91.

-Цилиндры мерные 1-5 (10, 25, 50, 100, 250, 500) по ГОСТ 1770-74.

3.2. Вспомогательное оборудование, посуда

-Газ ацетилен технический в баллонах, снабженных редуктором, по ГОСТ 5457-75.

-Газ пропан-бутан в баллонах, снабженных редуктором, по ГОСТ 15860-84.

-Газ оксид азота (I) в баллонах, снабженных обогреваемым редуктором, по ГОСТ 9293-74.

-Муфельная печь с регулируемой температурой нагрева не ниже 1200°C, СНОЛ 12/1200.

-Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-63.

-Мешалка магнитная ММ-5 по ТУ 25-11.834-89.

-Стаканы термостойкие В-1-50 (100, 250, 400) ТХС по ГОСТ 25336-82.

-Воронки В-36-80 ХС по ГОСТ 25336-82.

-Тигли платиновые 100-7 по ГОСТ 6563-75.

-Чашки платиновые 122-2 (3) по ГОСТ 6563-75.

-Тигли стеклоглеродные СУ 2000 по ТУ 48-20-117-92.

-Стаканы 8-2-100, ТХС по ГОСТ 25336-82.

-Стаканы полиэтиленовые 250 см³.

-Тигли корундовые.

3.3. Стандартные образцы состава

- Стандартные образцы состава (МСО, ГСО, ОСО) с аттестованным содержанием массовой доли оксида алюминия от 0,1 до 20,0%, оксида железа (общ.) от 0,05 до 40,0%, оксида кальция от 0,10 до 30,0%, оксида кремния от 0,50 до 50,0%, оксида магния от 0,05 до 40,0%, оксида марганца (II) от 0,005 до 5,0%, оксида титана от 0,2 до 5,0% установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (табл.2).

3.4. Реактивы и материалы

- Азотная кислота, хч по ГОСТ 4461-77.
- Серная кислота, хч по ГОСТ 4204-77.
- Соляная кислота, хч по ГОСТ 3118-77.
- Фтористоводородная кислота по ГОСТ 10484-78.
- Алюминий металлический, 99,9 по ГОСТ 11069-2001.

- Железо карбонильное, радиотехническое по ГОСТ 13610-79.
- Калий азотнокислый, хч по ГОСТ 4217-77.
- Кальций углекислый, хч по ГОСТ 4530-76.
- Кремния оксид, хч по ГОСТ 9428-73.
- Лантан азотнокислый, 6-водный, хч по ТУ 6-09-4676-83.
- Лантана оксид (III), марка ЛаО-Д по ГОСТ 48-194-81.
- Магния оксид, чда по ГОСТ 4526-75.
- Марганец электролитический 99,9 по ГОСТ 6008-90.
- Натрий углекислый (сода), хч по ГОСТ 83-79.
- Натрий тетраборнокислый, 10-водный (бура), хч по ГОСТ 4199-76.
- Натрий хлористый, хч по ГОСТ 4233-77.
- Титана оксид, хч по ГОСТ 9808-84.
- Водорода пероксид, чда по ГОСТ 10929-76.
- Уголь активированный, древесный, порошкообразный (для очистки ацетилена) по ГОСТ 4453-74.
- Фильтры обеззоленные (белая и синяя ленты), диаметром 7 см и 9 см по ТУ 6-09-1678-96.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- Вода бидистиллированная или дионизированная (дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72, перегнанная повторно или пропущенная через колонку с ионообменной смолой), по ГОСТ 20298-74.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды, вспомогательного оборудования, стандартных образцов, с характеристиками не хуже, чем приведенные в п.п. 3.1-3.3.

4. МЕТОД АНАЛИЗА

Методика атомно-абсорбционного определения порообразующих элементов (кремния, титана, алюминия, железа, кальция, магния и марганца) заключается в разложении анализируемого образца смесью кислот ($H_2SO_4 + HNO_3 + HF$) или сплавлением со смесью соды и буры, распылении полученного раствора в воздушно-ацетиленовое пламя или в пламя смеси оксида азота (I) и ацетилена и измерении величины поглощения резонансного излучения нейтральными атомами определяемых элементов, образующимися в процессе атомизации пробы. Источником резонансного излучения служат спектральные лампы, излучающие спектры определяемых элементов.

При введении раствора в плазму пламени в течение короткого времени пребывания атомов в зоне, просвечиваемой резонансным излучением, происходят сложные термохимические процессы: испарение растворителя, плавление твердых частиц, испарение образца, диссоциация молекул с образованием нейтральных атомов, возбуждение и ионизация атомов [1].

В пламени также возможно образование новых молекул и радикалов в результате взаимодействия определяемых элементов с компонентами матрицы и с содержащимися в пламени радикалами (O , OH , CH_3 , CN и др.).

В стационарном состоянии все эти процессы находятся в относительном равновесии. При изменении состава раствора проб, состава горючей смеси, высоты аналитической зоны пламени изменяется концентрация и распределение свободных атомов в объеме пламени [2]. Это относится в основном к элементам, образующим труднодиссоциирующие соединения. В их число входят кремний, алюминий, титан, кальций, магний. При определении этих элементов нужно строго соблюдать условия измерения их абсорбции. Небольшие отклонения от оптимальных условий измерения вызывают значительные изменения величины абсорбции.

В инструкции приведены условия измерения абсорбции элементов для приборов с однократным прохождением луча от спектральной лампы через пламя.

При использовании приборов с многократным прохождением луча света через пламя ряд величин (высоту аналитической зоны пламени, взаимные влияния элементов раствора) надо уточнять [3, 4].

Измерение абсорбции кремния, проводят в обогащенном горючем пламени оксида азота (I) – ацетилен, (режим «красная корона»), а кальция и магния – в обедненном горючим пламени оксид азота – ацетилен.

Измерение абсорбции кальция и магния в пламени воздух – ацетилен возможно, но необходимо учитывать, что в этом случае влияние состава раствора на абсорбцию проявляется сильнее.

Абсорбцию железа и марганца измеряют в пламени ацетилен-воздух.

Анализируемые растворы должны быть 0,7М по соляной кислоте, т.к. в интервале концентраций от 0,5М до 1,0М величина абсорбции всех определяемых элементов постоянна.

Концентрация соляной кислоты 0,7М в анализируемом растворе является также оптимальной для удержания кремнекислоты в растворе [5]. Для подавления ионизации элементов в пламени в анализируемый раствор вводят соли натрия. Для предотвращения образования в пламени труднодиссоциирующих соединений в анализируемый раствор вводят конкурирующий реагент – соли лантана. 1 см³ анализируемого раствора 0,7М по соляной кислоте должен содержать 1-3 мг натрия и 10 мг лантана.

Концентрации породообразующих и сопутствующих элементов, до которых они не влияют на величину абсорбции определяемых элементов приведены в таблицах 3 и 4.

Если содержания или соотношения сопутствующих элементов в анализируемых растворах превышают указанные в таблицах 3 и 4, то используют следующие способы по устранению взаимных влияний элементов:

- градуировочные и анализируемые растворы уравнивают по содержанию мешающих элементов;

- используют градуировочные растворы, приготовленные из стандартных образцов состава (СОС), близких по составу пробам;
- дополнительно разбавляют анализируемый раствор.

Таблица 3 - Взаимное влияние определяемых и сопутствующих элементов в растворах 0,7М по соляной кислоте, содержащих в 1 см³ 2,7 мг натрия и 10 мг лантана Пламя: оксид азота (I) – ацетилен

| Определяемые элементы, мкг/см ³ | Концентрация оксидов элементов, мг/см ³ | | | | | | | |
|--|--|------------------|---|--------------------------------|-----|-----|-----|--------------------------------|
| | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | MnO | Cr ₂ O ₃ |
| SiO ₂ >20 | — | 0,4 | 1,0 | 0,5 | 0,7 | 0,7 | 1,0 | 0,2 |
| TiO ₂ > 20 | 0,8 | — | 0,20 | 0,8 | 0,8 | 0,6 | 1,0 | 0,2 |
| Al ₂ O ₃ > 10 | 0,7 | 0,2 | — | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0,2 |
| Fe ₂ O ₃ > 2 | 1,0 | 1,0 | 2,0 | — | 2,0 | 2,5 | 1,0 | 0,3 |
| CaO> 2 | 0,4 | 0,4 | CaO:Al ₂ O ₃ 1:200 | 1,0 | — | 2,5 | 2,0 | 0,3 |
| MgO> 0,5 | 0,5 | 0,4 | MgO:Al ₂ O ₃ 1:300 | 2,0 | 2,0 | — | 2,0 | 0,2 |
| MnO> 1 | 1,0 | 1,0 | 2,8 | 3,0 | 1,0 | 1,0 | — | 0,3 |

Таблица 4 - Взаимное влияние определяемых и сопутствующих элементов в растворах 0,7М по соляной кислоте, содержащих в 1 см³ 2,7 мг натрия и 10 мг лантана. Пламя: воздух – ацетилен

| Определяемые элементы, мкг/см ³ | Содержание оксидов элементов, мг/см ³ | | | | | | | |
|--|--|------------------|---|--------------------------------|-----|-----|-----|--------------------------------|
| | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | MnO | Cr ₂ O ₃ |
| Fe ₂ O ₃ > 2 | 1,0 | 1,0 | 2,0 | — | 2,0 | 2,5 | 2,0 | 0,3 |
| CaO> 2 | 0,2 | 0,2 | CaO:Al ₂ O ₃ 1:200 | 1,0 | — | 2,0 | 1,0 | 0,2 |
| MgO> 0,5 | 0,3 | 0,2 | MgO:Al ₂ O ₃ 1:300 | 1,0 | 2,0 | — | 1,0 | 0,2 |
| MnO> 1,0 | 1,0 | 1,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | — | 0,5 |

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении анализа следует соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной

безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

При выполнении анализа необходимо соблюдать меры безопасности, предусмотренные в Инструкции по технике безопасности при лабораторных работах и руководстве по эксплуатации приборов.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению анализа и обработке его результатов допускают лиц, имеющих высшее или среднее техническое образование, опыт работы в химико-спектральной лаборатории. Специалист должен пройти соответствующий инструктаж, освоить метод.

Перед выполнением анализа оператор проводит оперативный контроль процедуры анализа в соответствии с ОСТ 41-08-214-04.

7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

При подготовке к выполнению анализа и при его проведении необходимо соблюдать следующие условия:

| | |
|---|-----------------|
| температура окружающего воздуха, °C | 20±5; |
| атмосферное давление, кПа (мм. рт. ст.) | 101±4 (760±30); |
| относительная влажность воздуха, % | 65±15; |
| напряжение в сети, В | 220±22; |
| частота переменного тока, Гц | 50±1. |

8. ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб горных пород, рудного и нерудного минерального сырья, продуктов их первичной переработки, отвалов, золы растений осуществляют по действующим у заказчика нормативным документам.

Отбор почв проводят в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83, ГОСТ 17.4.4.02-84, донных отложений по ПНД Ф 12.1:2.2.2:2.3.2-2003, отходов минерального происхождения по ПНД Ф 12.4.2.1-99.

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85.

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

9.1. 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.

9.2. Приготовление вспомогательных растворов

9.2.1. Азотная кислота, разбавленная 1:1

К объему дистиллированной воды прибавляют равный объем концентрированной азотной кислоты, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.2. Серная кислота, разбавленная 1:1

К объему дистиллированной воды осторожно приливают равный объем концентрированной серной кислоты, охлаждают на воздухе, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.3. Соляная кислота, разбавленная 1:1

К объему дистиллированной воды прибавляют равный объем соляной кислоты, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.4. Соляная кислота с молярной концентрацией 0,7 моль/дм³

58 см³ соляной кислоты 1:1 помещают в мерную колбу на 500 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.5. Раствор лантана с массовой концентрацией 100 мг/см³

Навеску соли азотнокислого лантана массой 159 г помещают в стакан на 400 см³, растворяют в 200-250 см³ 0,7 М соляной кислоты, переносят в мерную колбу на 500 см³ (если нужно фильтруют), доливают той же кислотой до метки, перемешивают. Раствор устойчив в течение 3 месяцев.

Навеску оксида лантана (III) массой 59 г помещают в стакан на 400 см³, смачивают водой и постепенно небольшими порциями приливают 278 см³ соляной кислоты 1:1. После растворения оксида лантана раствор фильтруют в мерную колбу на 500 см³, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор устойчив в течение 3 месяцев.

9.2.6. Раствор лантана с массовой концентрацией 20 мг/см³

100 см³ раствора лантана с массовой концентрацией 100 мг/см³ помещают в мерную колбу на 500 см³, доливают до метки 0,7М соляной кислотой. Раствор устойчив в течение 3 месяцев.

9.2.7. Раствор фона 1' с массовой концентрацией натрия 5,4 мг/см³ для уравнивания солевого состава градуировочных и анализируемых растворов

Навеску 15 г смеси соды и буры помещают в стакан на 250 см³, приливают 70 см³ дистиллированной воды, прикрывают стакан стеклом во избежание разбрызгивания раствора и постепенно порциями добавляют 40 см³ соляной

кислоты 1:1. Раствор переносят в мерную колбу на 1 дм³, приливают 120 см³ соляной кислоты 1:1, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.8. Раствор фона 2* с массовой концентрацией натрия 2,7 мг/см³ и лантана 10 мг/см³

Раствор используют для приготовления градуировочных растворов и для дополнительного разбавления анализируемых растворов, полученных после сплавления проб со смесью соды и буры.

Навеску 7,5 г смеси соды и буры помещают в стакан на 250 см³, приливают 50 см³ дистиллированной воды, прикрывают стеклом и постепенно, порциями добавляют 20 см³ соляной кислоты 1:1. Раствор переносят в мерную колбу на 1 дм³, приливают 110 см³ раствора соляной кислоты 1:1, 100 см³ раствора лантана (100 мг/см³), доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор устойчив в течение 9 месяцев.

9.2.9. Раствор фона 3* с массовой концентрацией натрия 1 мг/см³ и 10 мг/см³ лантана для приготовления градуировочных растворов и дополнительного разбавления растворов, полученных после кислотного разложения проб.

*** Примечание:**

При определении низких содержаний элементов, особенно кальция, растворы фона 1, 2, 3 готовят на бидистиллированной воде.

Навеску 2,8 г смеси соды и буры помещают в стакан на 250 см³, приливают 50 см³ дистиллированной воды, прикрывают стакан стеклом во избежание разбрызгивания раствора и постепенно порциями добавляют 10 см³ соляной кислоты 1:1. Раствор переносят в мерную колбу на 1 дм³, приливают 110 см³ раствора соляной кислоты 1:1, 100 см³ раствора лантана (100 мг/см³), доливают до метки дистиллированной водой, перемешивают. Раствор устойчив в течение 6 месяцев.

9.2.10. Смесь соды и буры в отношении 2:1

Навеску буры массой 100 г обезвоженной при 300-400°C тщательно растирают с содой, массой 200 г, в агатовой ступке. К 300 г смеси добавляют 0,5 – 1,0 г азотнокислого калия и перемешивают. Смесь хранят в банке с притертой пробкой. Срок хранения 6 месяцев.

9.3. Приготовление градуировочных растворов

Для каждого определяемого элемента готовят градуировочный раствор, содержащий 1 мг оксида элемента в 1 см³.

9.3.1. Приготовление раствора оксида кремния

Навеску массой 0,5000 г оксида кремния свежепрокаленного при 1100-1200°C до постоянной массы, смешивают в платиновом тигле с 3 г смеси соды и буры. Тигель закрывают крышкой и сплавляют в муфельной печи, предварительно нагретой до 900°C, в течение 20 минут. Остывший тигель вместе с крышкой переносят в полиэтиленовый стакан на 250 см³, добавляют 30 см³ горячей дистиллированной воды и оставляют на ночь. Плав выщелачивают, перемешивая раствор полиэтиленовой палочкой или магнитной мешалкой. После полного разрушения плава приливают 19 см³ соляной кислоты 1:1. Раствор переводят в мерную колбу на 500 см³.

Переведение полученного раствора из стакана в мерную колбу осуществляют следующим образом:

- предварительно в мерную колбу на 500 см³ помещают 4,5 г смеси соды и буры, 13 см³ соляной кислоты 1:1, 100 см³ дистиллированной воды,
- затем небольшими порциями при непрерывном помешивании в колбу вводят раствор кремнекислоты из стакана, приливают небольшими порциями при перемешивании 130 см³ соляной кислоты 1:1. Объем раствора доводят до метки

дистиллированной водой, перемешивают. В 1 см³ 0,7 М по соляной кислоте раствора содержится 1 мг SiO₂, 5,4 мг натрия. Раствор хранят в полиэтиленовой плотно закрытой банке. Раствор устойчив в течение 6 месяцев. Раствор должен быть прозрачным.

9.3.2. Приготовление раствора оксида титана

Навеску массой 0,1000 г оксида титана, предварительно прокаленного при 850-900°C до постоянной массы, помещают в платиновый тигель и смешивают с 1,5 г смеси соды и буры. Тигель закрывают крышкой и сплавляют в муфельной печи предварительно нагретой до 900°C в течение 20 минут. Остывший тигель вместе с крышкой переносят в полиэтиленовый стакан на 250 см³, добавляют 30,0 см³ горячей дистиллированной воды и оставляют на ночь. Плав выщелачивают, перемешивая раствор полиэтиленовой палочкой или магнитной мешалкой. После полного разрушения плава приливают при непрерывном перемешивании 19 см³ соляной кислоты 1:1. Прозрачный раствор переносят в мерную колбу на 100 см³. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. В 1 см³ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг TiO₂, 5,4 мг натрия. Раствор устойчив в течение одного года.

9.3.3. Приготовление раствора оксида магния

Навеску массой 1,000 г оксида магния прокаленного при 900°C до постоянной массы, помещают в жаропрочный стакан на 100 см³, смачивают дистиллированной водой и растворяют в небольшом количестве 0,7М соляной кислоты при нагревании.

Раствор охлаждают и переносят в мерную колбу на 1 дм³, доливают этой же кислотой до метки и перемешивают. В 1 см³ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг MgO. Раствор устойчив в течение года.

9.3.4. Приготовление раствора оксида кальция

Навеску 1,7849 г карбоната кальция, высушенного при 105°C до постоянной массы, помещают в стакан на 100 см³, смачивают дистиллированной водой, растворяют в небольшом количестве 0,7М соляной кислоты при нагревании. Раствор охлаждают и переносят в мерную колбу на 1 дм³, доливают этой же кислотой до метки и перемешивают. В 1 см³ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг СаО. Раствор устойчив в течение года.

9.3.5. Приготовление раствора оксида алюминия

Навеску металлического алюминия массой 0,5291 г помещают в стакан на 100 см³, приливают 30 см³ соляной кислоты 1:1. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Раствор переводят в мерную колбу на 1 дм³, приливают 90 см³ соляной кислоты 1:1 и доливают дистиллированной водой до метки. В 1 см³ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг Al₂O₃. Раствор устойчив в течение года.

9.3.6. Приготовление раствора оксида железа

Навеску металлического железа массой 0,6984 г помещают в стакан на 100 см³, приливают 40 см³ соляной кислоты 1:1. Стакан накрывают часовым стеклом и осторожно нагревают до растворения навески. Раствор переводят в мерную колбу на 1 дм³, приливают 80 см³ соляной кислоты 1:1 и доливают дистиллированной водой до метки. В 1 см³ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг Fe₂O₃. Раствор устойчив в течение года.

9.3.7. Приготовление раствора оксида марганца (II)

Навеску электролитического марганца массой 0,7744 г растворяют при нагревании в 30 см³ азотной кислоты 1:1. Раствор упаривают до влажных солей, остаток двукратно обрабатывают соляной кислотой 1:1 и упаривают раствор досуха. Остаток растворяют в 20 см³ соляной кислоты 1:1 с несколькими каплями пероксида

натрия. Прозрачный раствор переносят в мерную колбу на 1 дм³, приливают 100 см³ соляной кислоты 1:1, доводят до метки дистиллированной водой. В 1 см³ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг MnO. Раствор устойчив в течение года.

9.3.8. Приготовление раствора А

Используется для измерения абсорбции элементов в анализируемых растворах, полученных после сплавления пробы со смесью соды и буры. Готовят из растворов определяемых элементов с концентрацией 1 мг/см³.

В мерную колбу на 1000 см³ помещают по 200 см³ растворов кремниевой кислоты и оксида алюминия, по 50 см³ растворов оксида железа и титана, по 20 см³ растворов оксидов кальция и магния, 10 см³ раствора оксида марганца. В колбу приливают 250 см³ раствора фона 1, 100 см³ раствора лантана с концентрацией лантана 100 мг/см³, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. В 1 см³ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 2,7 мг натрия и 10 мг лантана. Содержание оксидов определяемых элементов приведено в таблице 5.

9.3.9. Приготовление раствора Б

Используется для измерения абсорбции элементов в анализируемых растворах, полученных после кислотного разложения проб. Готовят из растворов определяемых элементов с концентрацией 1 мг/см³.

В мерную колбу на 1000 см³ помещают по 50 см³ растворов оксида железа и титана, по 20 см³ растворов оксидов кальция и магния, 10 см³ раствора оксида марганца, 200 см³ раствора оксида алюминия. В колбу приливают 135 см³ раствора фона 1, 100 см³ раствора лантана (1 см³ содержит 100 мг лантана), доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

В 1 см³ раствора 0,7М по соляной кислоте содержится 1 мг натрия и 10 мг лантана. Содержание оксидов определяемых элементов в растворах приведено в таблице 5.

Таблица 5- Содержание оксидов определяемых элементов в рабочих растворах

| Раствор | Содержание оксидов элементов в растворе, мкг/см ³ | | | | | | |
|-----------|--|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|
| | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | MnO |
| Раствор А | 200 | 50 | 200 | 50 | 20 | 20 | 10 |
| Раствор Б | — | 50 | 200 | 50 | 20 | 20 | 10 |

9.4. Построение градуировочной характеристики

В мерные колбы на 100 см³ вводят различные объемы рабочих растворов А или Б, в зависимости от способа разложения доливают объем раствора до метки раствором фона 2 при использовании раствора А или фоном 3 при применении раствора Б. Объем рабочих растворов и содержание оксидов определяемых элементов указаны в таблице 6.

Таблица 6 - Приготовление градуировочных растворов для построения градуировочной характеристики

| № раствора | Объем раствора, см ³ | Содержание оксидов элементов в растворе, мкг/см ³ | | | | | | |
|------------|---------------------------------|--|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|------|
| | | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | MnO |
| I | 0,5 | 1 | 1 | 0,25 | 0,25 | 0,1 | 0,1 | 0,05 |
| II | 1 | 2 | 2 | 0,5 | 0,5 | 0,2 | 0,2 | 0,1 |
| III | 2 | 4 | 4 | 1 | 1 | 0,4 | 0,4 | 0,2 |
| IV | 4 | 8 | 8 | 2 | 2 | 0,8 | 0,8 | 0,4 |
| V | 8 | 16 | 16 | 4 | 4 | 1,6 | 1,6 | 0,8 |
| VI | 20 | 40 | 40 | 10 | 10 | 4 | 4 | 2 |
| VII | 40 | 80 | 80 | 20 | 20 | 8 | 8 | 4 |
| VIII | 80 | 160 | 160 | 40 | 40 | 16 | 16 | 8 |

Растворы I-IV готовят в день применения на бидистиллированной воде, особенно растворы кальция, растворы V-VIII устойчивы в течение месяца. В качестве нулевого раствора используется раствор фона 2 или фона 3 в зависимости от способа разложения пробы. Измерения абсорбции проводят, как указано в п. 10.3. Градуировочную характеристику строят, откладывая по оси абсцисс концентрацию оксида элемента в растворе (мкг/см³), по оси ординат – соответствующую величину атомной абсорбции.

9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене реактивов одновременно с измерением анализируемых растворов. Средствами контроля являются приготовленные растворы для градуировки (не менее трех растворов, отвечающих по содержанию оксидов определяемых элементов приблизительно началу, середине и концу градуировочной характеристики).

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

$$|C - C_0| \leq 0,33 \cdot \Delta,$$

где C - результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого оксида элемента в растворе для градуировки;

C_0 - аттестованное значение массовой концентрации оксида определяемого элемента в растворе для градуировки;

Δ - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации оксида определяемого элемента в растворе для градуировки. Значения Δ приведены в таблице 2.

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

Если градуировочная характеристика не стабильна, что может быть вызвано изменением условий анализа (давления и расхода газа, засорением распылителя и т.д.), выясняют причины. После устранения несоответствий готовят новые градуировочные растворы, по которым строят новую градуировочную характеристику.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

10.1. Разложение пробы

Анализируемую пробу переводят в раствор одним из следующих способов: сплавляют со смесью соды и буры или обрабатывают смесью кислот ($\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$). Применение того или иного метода разложения определяется особенностью состава анализируемого материала и поставленной задачей. В том случае, если определять кремний не требуется, то желательно применять метод кислотного разложения, т.к. в этом случае устраняется влияние кремния на определение кальция, магния, алюминия.

10.1.1. Разложение сплавлением со смесью соды и буры

Навеску пробы массой 0,1000 г, истертой до 0,071 мм и высушенной в сушильном шкафу до постоянной массы при 105-110°C, перемешивают в платиновом тигле с 1,5 г смеси соды и буры. Тигель закрывают крышкой и помещают на 10-20 минут в муфельную печь, нагретую до 900°C. Остывший тигель вместе с крышкой переносят в полиэтиленовый стакан на 250 см³, добавляют 30 см³ горячей дистиллированной воды и оставляют на ночь. Плав выщелачивают, перемешивая раствор полиэтиленовой палочкой или магнитной мешалкой. После полного разрушения плава приливают при непрерывном помешивании 16 см³ соляной кислоты 1:1. Перемешивание продолжают до полного растворения осадка гидроксидов. Если в осадок выпадает оксид марганца (IV), добавляют несколько капель пероксида водорода и перемешивают. Если осадок полностью не растворился, содержимое переносят в стеклянный стакан и растворяют осадок, осторожно нагревая, но не доводя до кипения. Прозрачный раствор сразу же переносят в мерную колбу на 100 см³, обмывая дистиллированной водой стакан и тигель. Остывший раствор доливают дистиллированной водой до метки,

перемешивают. Полученный 0,7М по соляной кислоте раствор содержит 5,4 г/см³ натрия. По ходу анализа ведут «контрольный» опыт.

10.1.2. Разложение смесью кислот (фтористоводородной, азотной и серной)

Навеску массой 0,1000 – 0,5000 г, в зависимости от предполагаемого содержания оксидов элементов, истертой до 0,071 мм и высушенной в сушильном шкафу до постоянной массы при 105-110°C, помещают в платиновую чашку или стеклоуглеродный тигель, смачивают дистиллированной водой, добавляют 10-20 см³ фтористоводородной кислоты, 1-2 см³ азотной кислоты, 10 см³ серной кислоты 1:1 и нагревают на плитке до начала выделения паров серной кислоты. Чашку снимают с плитки, охлаждают, приливают 10 см³ фтористоводородной кислоты и снова нагревают до начала выделения паров. Остывший остаток дважды обрабатывают дистиллированной водой, упаривают почти досуха, приливают 6 см³ соляной кислоты 1:1 и 10 см³ дистиллированной воды, нагревают, переносят содержимое чашки в стакан, обмывая чашку небольшим количеством дистиллированной воды, и кипятят раствор в течение 2-3 минут. Если проба разложилась полностью, добавляют 6 см³ соляной кислоты 1:1, раствор переносят в мерную колбу на 100 см³, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Если проба разложилась не полностью, раствор фильтруют через фильтр «белая лента» диаметром 9 см в мерную колбу на 100 см³. Фильтр с нерастворившимся остатком промывают три раза дистиллированной водой, помещают в платиновый тигель, подсушивают, озоляют, сплавляют с 0,3 г смеси соды и буры по п. 10.1.1.

Плав растворяют в 6 см³ соляной кислоты 1:1 и присоединяют к раствору в мерной колбе. Тигель обмывают дистиллированной водой, раствор в колбе доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Получают раствор 0,7М по соляной кислоте. По ходу анализа ведут «контрольный» опыт.

10.1.3. Анализ проб с повышенным содержанием органического вещества (почвы, донные отложения)

При анализе проб с повышенным содержанием органического вещества (почвы, донные отложения) навеску пробы помещают в платиновый тигель (при разложении сплавлением со смесью соды и буры) или стеклоуглеродный тигель (платиновую чашку) при разложении смесью кислот. Ставят в холодную муфельную печь, которую постепенно нагревают до 600°C и прокаливают при данной температуре в течение 3 – 4-х часов до полного озоления пробы.

Далее ведут анализ в зависимости от выбранного способа пробоподготовки как описано в пунктах 10.1.1. или 10.1.2.

10.2. Подготовка анализируемых растворов проб к измерению

10.2.1. Подготовка растворов, полученных после сплавления проб смесью соды и буры

В мерную колбу с притертой пробкой на 25 см³ помещают мерным цилиндром равные объемы анализируемого раствора и раствора лантана, содержащего 20 мг/см³ лантана (п. 9.2.6), перемешивают. Полученный раствор 0,7М по соляной кислоте, содержит в 1 см³ 2,7 мг натрия и 10 мг лантана.

10.2.2. Подготовка растворов, полученных после кислотного разложения проб.

В мерную колбу с притертой пробкой на 25 см³ помещают 2, 5 и 10 см³ раствора пробы (в зависимости от предполагаемой концентрации элементов), 5 см³ фона 1 независимо от объема аликвотной части, 2,5 см³ раствора лантана, содержащего 100 мг/см³ лантана (п. 9.2.5), объем раствора доводят до метки 0,7М соляной кислотой. Полученный раствор 0,7М по соляной кислоте, содержит в 1 см³ 1 мг натрия и 10 мг лантана.

10.3. Измерение атомной абсорбции определяемых элементов

Настраивают прибор на режим измерения абсорбции одного из определяемых элементов в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора и условиями измерения, приведенными в таблице 7.

В растворах проб, подготовленных одним из указанных выше в п. 10.2 способов, измеряют значение атомной абсорбции элементов. Если значение абсорбции определяемого элемента не укладывается в верхний предел линейности градуировочной характеристики, то анализируемый раствор дополнительно разбавляют фоном 2 или фоном 3 в зависимости от способа разложения пробы.

Величину атомной абсорбции измеряют одним из двух методов: метод градуировочной характеристики и метод ограничивающих растворов.

Метод градуировочной характеристики применяют для обычных типовых измерений при массовой доли оксидов элемента не более 5%. При измерении абсорбции элементов этим методом измеряют последовательно градуировочные и анализируемые растворы. Измерение абсорбции повторяют трижды. При переходе к измерениям абсорбции в следующем растворе систему распыления промывают дистиллированной водой в течение 5-7 сек. Через каждые десять-пятнадцать измерений проводят контроль стабильности градуировочной характеристики (п. 9.5).

Для расчетов концентрации элементов в растворе берут среднее арифметическое значение абсорбции из трех измерений, учитывая значение абсорбции элемента в «контрольном» опыте.

Метод ограничивающих растворов применяют для определения оксидов элемента с массовой долей более 5%. При измерении абсорбции этим методом предварительно устанавливают ориентировочную концентрацию оксида элемента в растворе по методу градуировочной характеристики. Затем выбирают два градуировочных раствора, в одном из которых концентрация оксида определяемого элемента незначительно ниже, а в другом – выше, чем в анализируемом растворе.

Растворы распыляют в пламя в следующей последовательности: градуировочный раствор с меньшей концентрацией оксида определяемых элементов, анализируемый раствор и градуировочный раствор с большей концентрацией оксида элементов, чем в анализируемом растворе. Чтобы исключить влияние условий измерения, повторяют измерения в обратном порядке.

Берут среднее значение абсорбции из 2-х измерений. По значениям абсорбции двух градуировочных растворов строят градуировочную характеристику и находят концентрацию оксидов элементов в анализируемом растворе, учитывая величину абсорбции в «контрольном» опыте.

Примечание:

По ходу анализа одновременно с партиями проб выполняют «контрольный» опыт, результаты которого вычитают из результатов анализа.

Таблица 7 - Условия атомно-абсорбционного определения элементов

| Элемент | Резонансная линия, нм | Ширина щели, мм | Тип пламени | Высота наблюдения от торца горелки, мм | Характеристическая концентрация, мкг/см ³ | Интервал линейности градуировочной характеристики, мкг/см ³ | Расход газа, дм ³ /мин | |
|---------|-----------------------|-----------------|--|--|--|--|---------------------------------------|---|
| | | | | | | | окислителя (N ₂ O, воздух) | горючего (C ₂ H ₂) |
| Si | 251,9 | 0,2 | N ₂ O - C ₂ H ₂ обогащенное | 2 – 5 | 1,8 | 5,0 - 200 | 13,3 | 8,3 - 8,5 |
| | | | N ₂ O - C ₂ H ₂ обедненное | 5 – 10 | 5,0 | 40,0 - 300 | 13,3 | 7,4 - 7,9 |
| Ti | 394,3 | 0,2 | N ₂ O - C ₂ H ₂ обогащенное | 2 – 5 | 1,9 | 5 - 200 | 13,3 | 8,3 - 8,5 |
| Al | 309,3 | 0,7 | N ₂ O - C ₂ H ₂ обогащенное | 2 – 5 | 1,0 | 2,5 - 50 | 13,3 | 8,3 - 8,5 |
| Fe | 248,3 | 0,2 | воздух - C ₂ H ₂ стехиометрическое | 5 – 10 | 0,1 | 0,5 - 20 | 19,5 | 4,7 - 9,2 |
| Ca | 422,7 | 0,7 | N ₂ O - C ₂ H ₂ обедненное | 5 – 10 | 0,03 | 0,3 - 10,0 | 13,3 | 7,4 - 7,9 |
| | | | воздух - C ₂ H ₂ стехиометрическое | 10 | 0,09 | 0,5 - 10,0 | 19,5 | 4,7 - 5,2 |
| Mg | 285,2 | 0,7 | N ₂ O - C ₂ H ₂ обедненное | 10 | 0,005 | 0,05 - 2,0 | 13,3 | 7,4 - 7,9 |
| | | | воздух - C ₂ H ₂ стехиометрическое | 10 | 0,005 | 0,03 - 2,0 | 19,5 | 4,7 - 5,2 |
| Mn | 279,4 | 0,2 | воздух - C ₂ H ₂ стехиометрическое | 5 – 10 | 0,03 | 0,2 - 10 | 19,5 | 4,7 - 5,2 |

11. ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Вычисление результатов анализа для определения массовой доли оксидов элементов (%) проводится следующим образом:

11.1. При работе по методу градуировочной характеристики и методу ограничивающих растворов массовая доля (%) определяемого элемента рассчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{C \cdot V \cdot K_1}{H \cdot 10^{-4}},$$

где C_x - массовая доля оксида определяемого элемента в пробе, %

C - концентрация элемента в растворе, найденная по градуировочной характеристики, с учетом «контрольного» опыта, мкг/см³;

V - общий объем раствора, полученного при разложении пробы (объем мерной колбы), см³;

K_1 - коэффициент, показывающий, во сколько раз разбавлен раствор;

H - навеска пробы, г.

Если результат анализа необходимо пересчитать с оксида элемента на элемент, то полученное значение массовой доли оксида элемента умножают на коэффициент пересчета (таблица 8).

Таблица 8 – Коэффициенты пересчета оксида определяемого элемента в элемент

| | Коэффициент пересчета, K_2 |
|-----------------------------------|------------------------------|
| Si/SiO ₂ | 0,467 |
| Fe/Fe ₂ O ₃ | 0,699 |
| Al/Al ₂ O ₃ | 0,529 |
| Ca/CaO | 0,715 |
| Mg/MgO | 0,603 |
| Ti/TiO ₂ | 0,600 |
| Mn/MnO | 0,774 |

11.2. За результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости. Значения предела повторяемости (r) для двух результатов параллельных определений приведены в таблице 9.

11.3. Расхождения между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должны превышать предела воспроизводимости $R = 2,77\sigma_R$. Если абсолютное расхождение между результатами двух измерений не превышает R , эти результаты анализа считают согласующимися, и в качестве окончательного результата может использоваться их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости указаны в таблице 9. Если предел воспроизводимости R превышен, выясняют причины этого превышения (ГОСТ Р ИСО 5725-6, раздел 5.3).

Таблица 9 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P = 0,95$

| Диапазон измерений элементов и их оксидов, массовая доля, % | Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , массовая доля, % | | Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , массовая доля, % | |
|--|--|---------|---|---------|
| | Оксид элемента | Элемент | Оксид элемента | Элемент |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| КРЕМНИЙ | | | | |
| от 0,20 до 0,50 вкл. | - | 0,17 С | - | 0,33 С |
| св. 0,50 до 1,0 вкл. | 0,17 С | 0,12 С | 0,33 С | 0,25 С |
| св. 1,0 до 2,0 вкл. | 0,13 С | 0,10 С | 0,26 С | 0,19 С |
| св. 2,0 до 5,0 вкл. | 0,09 С | 0,07 С | 0,19 С | 0,14 С |
| св. 5,0 до 10,0 вкл. | 0,07 С | 0,04 С | 0,14 С | 0,09 С |
| св. 10,0 до 20,0 вкл. | 0,04 С | 0,02 С | 0,09 С | 0,04 С |
| св. 20,0 до 30,0 вкл. | 0,03 С | 0,01 С | 0,05 С | 0,03 С |
| св. 30,0 до 40,0 вкл. | 0,02 С | - | 0,04 С | - |
| св. 40,0 до 50,0 вкл. | 0,01 С | - | 0,03 С | - |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|
| ЖЕЛЕЗО, общ. | | | | |
| от 0,020 до 0,050 вкл. | - | 0,37 С | - | 0,75 С |
| св. 0,050 до 0,10 вкл. | 0,35 С | 0,32 С | 0,69 С | 0,64 С |
| св. 0,10 до 0,20 вкл. | 0,29 С | 0,28 С | 0,58 С | 0,55 С |
| св. 0,20 до 0,50 вкл. | 0,24 С | 0,21 С | 0,47 С | 0,42 С |
| св. 0,50 до 1,0 вкл. | 0,18 С | 0,15 С | 0,36 С | 0,30 С |
| св. 1,0 до 2,0 вкл. | 0,14 С | 0,12 С | 0,28 С | 0,25 С |
| св. 2,0 до 5,0 вкл. | 0,10 С | 0,08 С | 0,19 С | 0,16 С |
| св. 5,0 до 10,0 вкл. | 0,06 С | 0,04 С | 0,12 С | 0,08 С |
| св. 10,0 до 20,0 вкл. | 0,03 С | 0,02 С | 0,06 С | 0,04 С |
| св. 20,0 до 30,0 вкл. | 0,02 С | 0,01 С | 0,04 С | 0,03 С |
| св. 30,0 до 40,0 вкл. | 0,02 С | - | 0,03 С | - |
| АЛЮМИНИЙ | | | | |
| от 0,050 до 0,10 вкл. | - | 0,33 С | - | 0,66 С |
| св. 0,10 до 0,20 вкл. | 0,35 С | 0,25 С | 0,69 С | 0,50 С |
| св. 0,20 до 0,50 вкл. | 0,25 С | 0,19 С | 0,50 С | 0,39 С |
| св. 0,50 до 1,0 вкл. | 0,19 С | 0,15 С | 0,39 С | 0,30 С |
| св. 1,0 до 2,0 вкл. | 0,15 С | 0,12 С | 0,30 С | 0,24 С |
| св. 2,0 до 5,0 вкл. | 0,12 С | 0,08 С | 0,24 С | 0,17 С |
| св. 5,0 до 10,0 вкл. | 0,09 С | 0,06 С | 0,18 С | 0,11 С |
| св. 10,0 до 20,0 вкл. | 0,05 С | 0,03 С | 0,11 С | 0,07 С |
| св. 20,0 до 30,0 вкл. | 0,04 С | - | 0,07 С | - |
| КАЛЬЦИЙ | | | | |
| от 0,050 до 0,10 вкл. | - | 0,33 С | - | 0,66 С |
| св. 0,10 до 0,20 вкл. | 0,30 С | 0,25 С | 0,61 С | 0,50 С |
| св. 0,20 до 0,50 вкл. | 0,22 С | 0,18 С | 0,44 С | 0,36 С |
| св. 0,50 до 1,0 вкл. | 0,17 С | 0,14 С | 0,33 С | 0,28 С |
| св. 1,0 до 2,0 вкл. | 0,13 С | 0,11 С | 0,26 С | 0,22 С |
| св. 2,0 до 5,0 вкл. | 0,10 С | 0,08 С | 0,19 С | 0,16 С |
| св. 5,0 до 10,0 вкл. | 0,07 С | 0,06 С | 0,14 С | 0,12 С |
| св. 10,0 до 20,0 вкл. | 0,05 С | 0,04 С | 0,09 С | 0,07 С |
| св. 20,0 до 30,0 вкл. | 0,03 С | 0,02 С | 0,06 С | 0,05 С |
| МАГНИЙ | | | | |
| от 0,020 до 0,050 вкл. | - | 0,42 С | - | 0,83 С |
| св. 0,050 до 0,10 вкл. | 0,40 С | 0,32 С | 0,80 С | 0,64 С |
| св. 0,10 до 0,20 вкл. | 0,30 С | 0,24 С | 0,61 С | 0,47 С |
| св. 0,20 до 0,50 вкл. | 0,22 С | 0,17 С | 0,44 С | 0,33 С |
| св. 0,50 до 1,0 вкл. | 0,17 С | 0,12 С | 0,33 С | 0,25 С |
| св. 1,0 до 2,0 вкл. | 0,12 С | 0,10 С | 0,25 С | 0,19 С |
| св. 2,0 до 5,0 вкл. | 0,09 С | 0,07 С | 0,18 С | 0,14 С |
| св. 5,0 до 10,0 вкл. | 0,07 С | 0,05 С | 0,13 С | 0,09 С |
| св. 10,0 до 20,0 вкл. | 0,05 С | 0,03 С | 0,09 С | 0,07 С |
| св. 20,0 до 30,0 вкл. | 0,03 С | 0,02 С | 0,07 С | 0,05 С |
| св. 30,0 до 40,0 вкл. | 0,03 С | - | 0,05 С | - |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| ТИТАН | | | | |
| от 0,050 до 0,10 вкл. | - | 0,19 С | - | 0,39 С |
| св. 0,10 до 0,20 вкл. | 0,19 С | 0,17 С | 0,39 С | 0,33 С |
| св. 0,20 до 0,50 вкл. | 0,15 С | 0,12 С | 0,30 С | 0,25 С |
| св. 0,50 до 1,0 вкл. | 0,12 С | 0,10 С | 0,25 С | 0,20 С |
| св. 1,0 до 2,0 вкл. | 0,10 С | 0,09 С | 0,19 С | 0,17 С |
| св. 2,0 до 5,0 вкл. | 0,08 С | 0,06 С | 0,15 С | 0,11 С |
| МАРГАНЕЦ | | | | |
| от 0,0020 до 0, 0,0050 вкл | - | 0,42 С | - | 0,83 С |
| св. 0,0050 до 0, 0,010 вкл | 0,40 С | 0,37 С | 0,80 С | 0,75 С |
| св. 0,010 до 0, 0,020 вкл | 0,37 С | 0,33 С | 0,75 С | 0,66 С |
| св. 0,020 до 0, 0,050 вкл | 0,32 С | 0,28 С | 0,64 С | 0,55 С |
| св. 0,050 до 0,10 вкл. | 0,28 С | 0,24 С | 0,55 С | 0,47 С |
| св. 0,10 до 0,20 вкл. | 0,19 С | 0,17 С | 0,39 С | 0,33 С |
| св. 0,20 до 0,50 вкл. | 0,14 С | 0,11 С | 0,28 С | 0,22 С |
| св. 0,50 до 1,0 вкл. | 0,09 С | 0,08 С | 0,19 С | 0,15 С |
| св. 1,0 до 2,0 вкл. | 0,07 С | 0,06 С | 0,13 С | 0,11 С |
| св. 2,0 до 5,0 вкл. | 0,04 С | 0,04 С | 0,09 С | 0,07 С |

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$x \text{ и } \Delta, P = 0,95,$$

где x - результат анализа, выраженный массовой долей оксида определяемого элемента, %;

Δ - показатель точности применяемой методики количественного химического анализа.

Значения Δ приведены в таблице 2. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение характеристики погрешности

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

Оперативный контроль исполнителем процедуры анализа в соответствии с ОСТ 41-08-214-04.

Приемочный контроль партии рабочих проб выполняется в соответствии с ОСТ 41-08-214-04.

Для обеспечения достоверности анализа должен выполняться внутрилабораторный контроль правильности в соответствии с ОСТ 41-08-265-04.

Для контроля систематических расхождений должен выполняться внешний лабораторный контроль по ОСТ 41-08-265-04.

ЛИТЕРАТУРА

1. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. "Наука", М. 1999.

2. Львов Б.В., Кругликов Л.К., Ползик И.К., Кауков Д.А. Теория пламенного атомно-абсорбционного анализа. Сообщение I. Распределение аэрозоля в пламени щелевых горелок. ЖАХ, 1975, 30, № 4, С. 945-950.

3. Воробьев В.С., Воронкова М.А., Пятова В.Н. и др. Атомно-абсорбционное определение кремния, титана, алюминия, железа, кальция, магния и марганца в силикатных, карбонатных горных породах и бокситах. В сб. "Методы химического анализа минерального сырья", № 15, М. ВИМС, 1977.

4. Воробьев В.С., Воронкова М.А., Пятова В.Н. и др. Атомно-абсорбционное определение породообразующих элементов в силикатных горных породах и бокситах. Зав. лаб., 1978, 44, № 4, с. 415-418.

5. Егорова С.Н. Методы выделения кремниевой кислоты и аналитического определения кремнезема. Изд. АН СССР, М.-Л., 1959.