

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 <sub>2</sub>	0,23 – 23,0	0,50 – 50,0
2	Fe общ	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (общ)	0,035 – 28,0	0,050 – 40,0
3	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	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), $\sigma_r$ , массовая доля, %		Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , массовая доля, %		Показатель точности (границы погрешности при вероятности Р=0,95) ±Δ, массовая доля, %	
	Оксид элемента	Элемент	Оксид элемента	Элемент	Оксид элемента	Элемент
1	2	3	4	5	6	7
<b>КРЕМНИЙ</b>						
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	-
<b>ЖЕЛЕЗО, общ</b>						
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	-
<b>АЛЮМИНИЙ</b>						
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
<b>КАЛЬЦИЙ</b>						
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
<b>МАГНИЙ</b>						
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	-
<b>ТИТАН</b>						
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
<b>МАРГАНЕЦ</b>						
от 0,0020 до 0,0050 вкл.	-	0,15 С	-	0,30 С	-	0,59 С
св. 0,0050 до 0,0010 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 CPA 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 стеклоуглеродные СУ 2000 по ТУ 48-20-117-92.

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

-Стаканы полизтиленовые 250 см<sup>3</sup>.

-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, б-водный, хч по ТУ 6-09-4676-83.
- Лантана оксид (III), марка LaO-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 породообразующих 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 похождением 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 горючем 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 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> 2,7 мг натрия и 10 мг лантана Пламя: оксид азота (I) – ацетилен

Определяемые элементы, мкг/см <sup>3</sup>	Концентрация оксидов элементов, мг/см <sup>3</sup>							
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SiO <sub>2</sub> >20	—	0,4	1,0	0,5	0,7	0,7	1,0	0,2
TiO <sub>2</sub> > 20	0,8	—	0,20	0,8	0,8	0,6	1,0	0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > 10	0,7	0,2	—	1,0	1,0	1,0	1,0	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > 2	1,0	1,0	2,0	—	2,0	2,5	1,0	0,3
CaO> 2	0,4	0,4	CaO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1:200	1,0	—	2,5	2,0	0,3
MgO> 0,5	0,5	0,4	MgO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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 см<sup>3</sup> 2,7 мг натрия и 10 мг лантана. Пламя: воздух – ацетилен

Определяемые элементы, мкг/см <sup>3</sup>	Содержание оксидов элементов, мг/см <sup>3</sup>							
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > 2	1,0	1,0	2,0	—	2,0	2,5	2,0	0,3
CaO> 2	0,2	0,2	CaO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1:200	1,0	—	2,0	1,0	0,2
MgO> 0,5	0,3	0,2	MgO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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, °С	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/дм<sup>3</sup>

58 см<sup>3</sup> соляной кислоты 1:1 помещают в мерную колбу на 500 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения один год.

### 9.2.5. Раствор лантана с массовой концентрацией 100 мг/см<sup>3</sup>

Навеску соли азотнокислого лантана массой 159 г помещают в стакан на 400 см<sup>3</sup>, растворяют в 200-250 см<sup>3</sup> 0,7 М соляной кислоты, переносят в мерную колбу на 500 см<sup>3</sup> (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 см<sup>3</sup>, смачивают водой и постепенно небольшими порциями приливают 278 см<sup>3</sup> соляной кислоты 1:1. После растворения оксида лантана раствор фильтруют в мерную колбу на 500 см<sup>3</sup>, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор устойчив в течение 3 месяцев.

### 9.2.6. Раствор лантана с массовой концентрацией 20 мг/см<sup>3</sup>

100 см<sup>3</sup> раствора лантана с массовой концентрацией 100 мг/см<sup>3</sup> помещают в мерную колбу на 500 см<sup>3</sup>, 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/см<sup>3</sup> для уравнивания солевого состава градуировочных и анализируемых растворов

Навеску 15 г смеси соды и буры помещают в стакан на 250 см<sup>3</sup>, приливают 70 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, прикрывают стакан стеклом во избежание разбрзгивания раствора и постепенно порциями добавляют 40 см<sup>3</sup> соляной

кислоты 1:1. Раствор переносят в мерную колбу на 1 дм<sup>3</sup>, приливают 120 см<sup>3</sup> 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/см<sup>3</sup> и лантана 10 мг/см<sup>3</sup>

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 см<sup>3</sup>, приливают 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, прикрывают стеклом и постепенно, порциями добавляют 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты 1:1. Раствор переносят в мерную колбу на 1 дм<sup>3</sup>, приливают 110 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 1:1, 100 см<sup>3</sup> раствора лантана (100 мг/см<sup>3</sup>), 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/см<sup>3</sup> и 10 мг/см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>, приливают 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, прикрывают стакан стеклом во избежание разбрзгивания раствора и постепенно порциями добавляют 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты 1:1. Раствор переносят в мерную колбу на 1 дм<sup>3</sup>, приливают 110 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 1:1, 100 см<sup>3</sup> раствора лантана (100 мг/см<sup>3</sup>), 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 см<sup>3</sup>.

### 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 см<sup>3</sup>, добавляют 30 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды и оставляют на ночь. Плав выщелачивают, перемешивая раствор полиэтиленовой палочкой или магнитной мешалкой. После полного разрушения плава приливают 19 см<sup>3</sup> соляной кислоты 1:1. Раствор переводят в мерную колбу на 500 см<sup>3</sup>.

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

- предварительно в мерную колбу на 500 см<sup>3</sup> помещают 4,5 г смеси соды и буры, 13 см<sup>3</sup> соляной кислоты 1:1, 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды,
- затем небольшими порциями при непрерывном помешивании в колбу вводят раствор кремнекислоты из стакана, приливают небольшими порциями при перемешивании 130 см<sup>3</sup> соляной кислоты 1:1. Объем раствора доводят до метки

дистиллированной водой, перемешивают. В 1 см<sup>3</sup> 0,7 М по соляной кислоте раствора содержится 1 мг SiO<sub>2</sub>, 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 см<sup>3</sup>, добавляют 30,0 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> соляной кислоты 1:1. Прозрачный раствор переносят в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. В 1 см<sup>3</sup> раствора 0,7M по соляной кислоте содержится 1 мг TiO<sub>2</sub>, 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 см<sup>3</sup>, смачивают дистиллированной водой и растворяют в небольшом количестве 0,7M соляной кислоты при нагревании.

Раствор охлаждают и переносят в мерную колбу на 1 дм<sup>3</sup>, доливают этой же кислотой до метки и перемешивают. В 1 см<sup>3</sup> раствора 0,7M 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 см<sup>3</sup>, смачивают дистиллированной водой, растворяют в небольшом количестве 0,7M соляной кислоты при нагревании. Раствор охлаждают и переносят в мерную колбу на 1 дм<sup>3</sup>, доливают этой же кислотой до метки и перемешивают. В 1 см<sup>3</sup> раствора 0,7M по соляной кислоте содержится 1 мг CaO. Раствор устойчив в течение года.

#### 9.3.5. Приготовление раствора оксида алюминия

Навеску металлического алюминия массой 0,5291 г помещают в стакан на 100 см<sup>3</sup>, приливают 30 см<sup>3</sup> соляной кислоты 1:1. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Раствор переводят в мерную колбу на 1 дм<sup>3</sup>, приливают 90 см<sup>3</sup> соляной кислоты 1:1 и доливают дистиллированной водой до метки. В 1 см<sup>3</sup> раствора 0,7M по соляной кислоте содержится 1 мг Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Раствор устойчив в течение года.

#### 9.3.6. Приготовление раствора оксида железа

Навеску металлического железа массой 0,6984 г помещают в стакан на 100 см<sup>3</sup>, приливают 40 см<sup>3</sup> соляной кислоты 1:1. Стакан накрывают часовым стеклом и осторожно нагревают до растворения навески. Раствор переводят в мерную колбу на 1 дм<sup>3</sup>, приливают 80 см<sup>3</sup> соляной кислоты 1:1 и доливают дистиллированной водой до метки. В 1 см<sup>3</sup> раствора 0,7M по соляной кислоте содержится 1 мг Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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 см<sup>3</sup> азотной кислоты 1:1. Раствор упаривают до влажных солей, остаток двукратно обрабатывают соляной кислотой 1:1 и упаривают раствор досуха. Остаток растворяют в 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты 1:1 с несколькими каплями пероксида

натрия. Прозрачный раствор переносят в мерную колбу на 1 дм<sup>3</sup>, приливают 100 см<sup>3</sup> соляной кислоты 1:1, доводят до метки дистиллированной водой. В 1 см<sup>3</sup> 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/см<sup>3</sup>.

В мерную колбу на 1000 см<sup>3</sup> помещают по 200 см<sup>3</sup> растворов кремниевой кислоты и оксида алюминия, по 50 см<sup>3</sup> растворов оксида железа и титана, по 20 см<sup>3</sup> растворов оксидов кальция и магния, 10 см<sup>3</sup> раствора оксида марганца. В колбу приливают 250 см<sup>3</sup> раствора фона 1, 100 см<sup>3</sup> раствора лантана с концентрацией лантана 100 мг/см<sup>3</sup>, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. В 1 см<sup>3</sup> 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/см<sup>3</sup>.

В мерную колбу на 1000 см<sup>3</sup> помещают по 50 см<sup>3</sup> растворов оксида железа и титана, по 20 см<sup>3</sup> растворов оксидов кальция и магния, 10 см<sup>3</sup> раствора оксида марганца, 200 см<sup>3</sup> раствора оксида алюминия. В колбу приливают 135 см<sup>3</sup> раствора фона 1, 100 см<sup>3</sup> раствора лантана (1 см<sup>3</sup> содержит 100 мг лантана), доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

В 1 см<sup>3</sup> 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 <sup>3</sup>						
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 см<sup>3</sup> 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 <sup>3</sup>	Содержание оксидов элементов в растворе, мкг/см <sup>3</sup>						
		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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/см<sup>3</sup>), 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 реагентов одновременно с измерением анализируемых растворов. Средствами контроля являются приготовленные растворы для градуировки (не менее трех растворов, отвечающих по содержанию оксидов определяемых элементов приблизительно началь, 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;

$\Delta$  - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации оксида определяемого элемента в растворе для градуировки. Значения  $\Delta$  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 высушеннной 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 см<sup>3</sup>, добавляют 30 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>, обмывая дистиллированной водой стакан и тигель. Остывший раствор доливают дистиллированной водой до метки,

перемешивают. Полученный 0,7M по соляной кислоте раствор содержит 5,4 г/см<sup>3</sup> 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 высушеннной в сушильном шкафу до постоянной массы при 105-110°C, помещают в платиновую чашку или стеклоуглеродный тигель, смачивают дистиллированной водой, добавляют 10-20 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты, 1-2 см<sup>3</sup> азотной кислоты, 10 см<sup>3</sup> серной кислоты 1:1 и нагревают на плитке до начала выделения паров серной кислоты. Чашку снимают с плитки, охлаждают, приливают 10 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты и снова нагревают до начала выделения паров. Остывший остаток дважды обрабатывают дистиллированной водой, упаривают почти досуха, приливают 6 см<sup>3</sup> соляной кислоты 1:1 и 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, нагревают, переносят содержимое чашки в стакан, обмывают чашку небольшим количеством дистиллированной воды, и кипятят раствор в течение 2-3 минут. Если проба разложилась полностью, добавляют 6 см<sup>3</sup> соляной кислоты 1:1, раствор переносят в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>, 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 см<sup>3</sup>. Фильтр с нерастворившимся остатком промывают три раза дистиллированной водой, помещают в платиновый тигель, подсушивают, озолняют, сплавляют с 0,3 г смеси соды и буры по п. 10.1.1.

Плав растворяют в 6 см<sup>3</sup> 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 0,7M 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 см<sup>3</sup> помещают мерным цилиндром равные объемы анализируемого раствора и раствора лантана, содержащего 20 мг/см<sup>3</sup> лантана (п. 9.2.6), перемешивают. Полученный раствор 0,7M по соляной кислоте, содержит в 1 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> помещают 2, 5 и 10 см<sup>3</sup> раствора пробы (в зависимости от предполагаемой концентрации элементов), 5 см<sup>3</sup> фона 1 независимо от объема аликвотной части, 2,5 см<sup>3</sup> раствора лантана, содержащего 100 мг/см<sup>3</sup> лантана (п. 9.2.5), объем раствора доводят до метки 0,7M соляной кислотой. Полученный раствор 0,7M по соляной кислоте, содержит в 1 см<sup>3</sup> 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 партией проб выполняют «контрольный» опыт, результаты которого вычитывают 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 <sup>3</sup>	Интервал линейности градуировочной характеристики, мкг/см <sup>3</sup>	Расход газа, дм <sup>3</sup> /мин	
							окислителя (N <sub>2</sub> O, воздух)	горючего (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )
Si	251,9	0,2	N <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> обогащенное	2 – 5	1,8	5,0 - 200	13,3	8,3 - 8,5
			N <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> обедненное	5 – 10	5,0	40,0 - 300	13,3	7,4 - 7,9
Ti	394,3	0,2	N <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> обогащенное	2 – 5	1,9	5 - 200	13,3	8,3 - 8,5
Al	309,3	0,7	N <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> обогащенное	2 – 5	1,0	2,5 - 50	13,3	8,3 - 8,5
Fe	248,3	0,2	воздух - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> стехиометрическое	5 – 10	0,1	0,5 - 20	19,5	4,7 - 9,2
Ca	422,7	0,7	N <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> обедненное	5 – 10	0,03	0,3 - 10,0	13,3	7,4 - 7,9
			воздух - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> стехиометрическое	10	0,09	0,5 - 10,0	19,5	4,7 - 5,2
Mg	285,2	0,7	N <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> обедненное	10	0,005	0,05 - 2,0	13,3	7,4 - 7,9
			воздух - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> стехиометрическое	10	0,005	0,03 - 2,0	19,5	4,7 - 5,2
Mn	279,4	0,2	воздух - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 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 характеристике, с учетом «контрольного» опыта, мкг/см<sup>3</sup>;

$V$  - общий объем раствора, полученного при разложении пробы (объем мерной колбы), см<sup>3</sup>;

$K_1$  - 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 <sub>2</sub>	0,467
Fe/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,699
Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,529
Ca/CaO	0,715
Mg/MgO	0,603
Ti/TiO <sub>2</sub>	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), $\sigma_r$ , массовая доля, %		Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , массовая доля, %	
	Оксид элемента	Элемент	Оксид элемента	Элемент
1	2	3	4	5
<b>КРЕМНИЙ</b>				
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
<b>ЖЕЛЕЗО, общ.</b>				
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	-
<b>АЛЮМИНИЙ</b>				
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	-
<b>КАЛЬЦИЙ</b>				
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
<b>МАГНИЙ</b>				
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
<b>ТИТАН</b>				
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
<b>МАРГАНЕЦ</b>				
от 0,0020 до 0,0050 вкл.	-	0,42 С	-	0,83 С
св. 0,0050 до 0,010 вкл.	0,40 С	0,37 С	0,80 С	0,75 С
св. 0,010 до 0,020 вкл.	0,37 С	0,33 С	0,75 С	0,66 С
св. 0,020 до 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, %;

$\Delta$  - показатель точности применяемой методики количественного химического анализа.

Значения  $\Delta$  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.