**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ЭКОЛОГИИ**

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
_____ А. А. Соловьянов
"26" июня 1998 г.

# КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

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

**ПНД Ф 16.1:2.2:3.19-98**

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

**Москва 1998 г.**
**(издание 2004 г.)**

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

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

Протокол № 9 заседания НТС от 12.10.2004 г.

Директор Г.М. Цветков

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

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

## ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

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

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

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

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

## 1 ПРИНЦИП МЕТОДА

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

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

Максимум поглощения комплексного соединения 620 нм.

Высокая чувствительность определения бериллия (0,002 $мкг/см^3$) обусловлена образованием крупной молекулы тройного комплексного соединения Be-XAS-ЦП с соотношением компонентов: Be:XAS:ЦП=1:2:5, мало растворимого в воде. Введение в систему 0,5%-ного раствора желатина способствует гомогенизации фотометрируемого раствора и снижает светопоглощение холостого опыта, чем обусловлена строгая дозировка раствора желатина.

## 2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

**Таблица 1**

Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

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

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

## 3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

### 3.1 Средства измерений, оборудование

- Спектрофотометр любого типа, позволяющий измерить оптическую плотность в области 620 нм.

- Весы лабораторные любого типа, например ВЛР-200, ГОСТ 24104-2001.

- Гири, ГОСТ 7328-2001.

- pH-метр или иономер любого типа со стеклянным электродом.

- Печь муфельная любого типа, позволяющая достигать температуры $700^0$С.

- Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$, 2 класса точности, ГОСТ 29227-91.

- Пипетки с одной отметкой вместимостью 5, 10, 20, 50 $см^3$, 2 класса точности, ГОСТ 29169-91.

- Колбы мерные 1-25 (50, 100, 200, 500)-2, ГОСТ 1770-74.

- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25), ГОСТ 1770-74.

- Стаканы В-1-50 (100, 300) ТХС, ГОСТ 25336-82.

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

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

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

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

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

### 3.2 Реактивы и материалы

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

- Аммоний лимоннокислый трехзамещенный.
- Алюминий хлористый, ГОСТ 3759-75.
- Натрий пиросернокислый .
- Калий-натрий виннокислый, 4-водный (сегнетова соль), ГОСТ 5845-79.
- Натрий уксуснокислый, ГОСТ 199-78.
- Трилон Б, ГОСТ 10652-73.
- Хромазурол S, ТУ 6-09-05-1175.
- N-цетилпиридиний бромистый, ТУ 6-09-70.
- Дистиллированная вода, ГОСТ 6709-72.
- Желатин пищевой, ГОСТ 11293-89.
- Натрий углекислый (безводный), ГОСТ 83-79.
- Фильтры обеззоленные, "белая лента", диаметром 9 см, ТУ 6-09-1678-86.
- Бумага универсальная для определения pH, ТУ 6-09-1181-76.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже ч.д.а.

## 4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

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

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

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

## 5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

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

## 6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

| | |
|---|---|
| Температура окружающего воздуха | (20±5)°С; |
| Относительная влажность | не более 80% при t=25°С; |
| Атмосферное давление | (84-106) кПа; |
| Частота переменного тока | (50±1) Гц; |
| Напряжение в сети | (220±22) В. |

## 7 ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

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

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

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

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

## 8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

### 8.1 Подготовка прибора к работе

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

### 8.2 Приготовление вспомогательных растворов

***8.2.1 Азотная кислота, разбавленная 1:1.***

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

***8.2.2 Серная кислота, разбавленная 1:1.***

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

***8.2.3 Соляная кислота, разбавленная 1:1.***

К объему дистиллированной воды прибавляют равный объем соляной кислоты.

***8.2.4 Соляная кислота, разбавленная 1:10.***

К 100 $см^3$ дистиллированной воды прибавляют 10 $см^3$ соляной кислоты. Срок хранения не ограничен.

***8.2.5 Аммиак, разбавленный 1:1.***

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

**8.2.6 Аммиак, разбавленный 1:10.**

К 100 $см^3$ дистиллированной воды прибавляют 10 $см^3$ аммиака. Срок хранения не ограничен.

***8.2.7 Аммоний лимоннокислый трехзамещенный, 1%-ный раствор.***

1 г соли растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

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

40 г соли растворяют в 60 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

***8.2.9 Натрий уксуснокислый, раствор с концентрацией 2 моль/дм$^3$.***

136 г $NaCH_3COO \times 3H_2O$ растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

***8.2.10 Трилон Б, раствор с концентрацией 2 моль/дм$^3$.***

37 г трилона Б растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды, при необходимости фильтруют. Срок хранения не ограничен.

*8.2.11 Хромазурол S, 0,04% водноэтанольный раствор.*

Навеску реагента хромазурола S, массой 0,250 г растворяют в 50-70 $см^3$ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу емкостью 250 $см^3$, добавляют 125 $см^3$ этилового спирта, 1,5 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной (1:1) и сразу же 0,25 г мочевины. Полученный раствор разбавляют до метки водой и перемешивают. 100 $см^3$ полученного 0,1% раствора переносят в мерную колбу на 250 $см^3$, добавляют 73 $см^3$ этилового спирта и разбавляют до метки водой. Срок хранения не ограничен.

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

0,04 г N-цетилпиридиния бромистого растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен. Раствор должен быть прозрачным. При выпадении кристаллов раствор нагревают до их растворения.

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

0,5 г желатина растворяют в 100 $см^3$ горячей дистиллированной воды. Срок хранения 2 дня.

***8.2.14 Раствор алюминия, содержащий 5 мг/см$^3$ Al.***

Навеску препарата $AlCl_3.6H_2O$, равную 4,46 г растворяют в воде с добавлением нескольких капель концентрированной соляной кислоты при нагревании. Полученный раствор переводят в мерную колбу на 100 $см^3$, разбавляют водой до метки и перемешивают. Срок хранения неограничен (раствор должен быть прозрачным).

*8.2.15 Силикагель.*

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

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

53 г $Na_2CO_3$ растворяют при слабом нагревании в 1 $дм^3$ дистиллированной воды. При необходимости фильтруют. Срок хранения не ограничен.

***8.2.17 Заполнение хроматографической колонки силикагелем.***

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

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

### 8.3 Приготовление градуировочных растворов

***8.3.1 Приготовление рабочего раствора А с концентрацией бериллия 0,1 мг/см$^3$.***

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

***8.3.2 Приготовление рабочего раствора Б с концентрацией бериллия 0,01 мг/см$^3$.***

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

***8.3.3 Приготовление рабочего раствора В с концентрацией бериллия 0,001 мг/см$^3$.***

В мерную колбу на 100 см$^3$ отбирают пипеткой 10 см$^3$ раствора Б, добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Готовят в день применения.

***8.3.4 Приготовление рабочего раствора Г с концентрацией бериллия 0,0002 мг/см$^3$.***

В мерную колбу на 100 см$^3$ отбирают пипеткой 20 см$^3$ раствора В, добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Готовят в день применения.

***8.3.5 Приготовление рабочего раствора Д с концентрацией бериллия 0,0001 мг/см$^3$.***

В мерную колбу на 100 см$^3$ отбирают пипеткой 50 см$^3$ раствора Г, прибавляют несколько капель соляной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Раствор готовят в день применения.

**8.4 Построение градуировочного графика**

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

В стаканы на 50 см$^3$ отбирают 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см$^3$ стандартного раствора Г, содержащего 0,2 мкг/см$^3$ Be, 20-25 см$^3$ воды, необходимый объем фонового раствора алюминия, соответствующий содержанию алюминия в аликвотной части. Затем прибавляют раствор трилона Б (с концентрацией 0,2 моль/дм$^3$) в количестве, необходимом для связывания введенного количества алюминия плюс 1 см$^3$ избытка (на каждые 2 мг $Al_2O_3$, содержащегося в аликвотной части раствора требуется 1 см$^3$ трилона Б), устанавливают pH 4,5-5,0 по pH-метру с добавлением аммиака (1:10) или соляной кислоты (1:10). Электроды pH-метра обмывают водой, накрывают стакан стеклом и нагревают раствор до кипения.

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

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

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

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

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

---

[1] *Лимоннокислый аммоний в этом случае не вводят.*

### 8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

$$| X - C | \le 1{,}96 \cdot C \cdot 0{,}01 \cdot \sigma_{R_л},$$

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

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

$\sigma_{R_л}$ – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

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

Значения $\sigma_R$ приведены в таблице 1.

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

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

## 9 УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В условиях образования комплекса бериллия с ХАЗ и ЦП аналогичные комплексы образует большинство сопутствующих элементов, даже таких как кальций и магний. Для устранения их влияния используют раствор трилона Б с концентрацией 0,2 моль/дм$^3$, который при pH 4,5-5,0 и кипячении раствора образует устойчивые комплексные соединения, не мешающие комплексообразованию Be(II) с ХАЗ и ЦП. Введением в анализируемый раствор до 7 см$^3$ трилона Б с концентрацией 0,2 моль/дм$^3$ можно замаскировать до 10 мг Al. Мешающее влияние до 20 мкг U(IV) устраняют добавлением 0,5 см$^3$ 1%-ного раствора лимоннокислого аммония. В условиях фотометрического определения бериллия с ХАЗ и ЦП не мешают ионы породообразующих элементов и цветных металлов, а также 1000 мкг $TiO_2$, 500 мкг Zr(IV), Bi(III), Sn(IV), 50 мкг $Nb_2O_5$, Mo(VI), W(VI), U(V), 40 мкг Th, 20 мкг U(VI).

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

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

Сорбция бериллия из растворов, содержащих 10-12 $см^3$ раствора трилона Б с концентрацией 0,2 моль/$дм^3$ и 2,5 $см^3$ 40%-ного раствора сегнетовой соли в объеме 100-150 $см^3$, количественна при скорости пропускания раствора не более 2,5 $см^3$/мин при pH 5,5-8,0. Емкость применяемого сорбента по бериллию в динамическом режиме составляет не менее 50 мкг/г сорбента, что позволяет работать с навеской сорбента 0,5 г в указанных условиях.

В условиях сорбции бериллия сорбируются также ионы тория, титана (IV), циркония (IV), олова (IV), урана (VI), которые легко десорбируются с сорбента при промывании его даже раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$. Промыванием колонки перед элюированием бериллия раствором карбоната натрия с концентрацией 0,5 моль/$дм^3$ при pH 8,0 можно предварительно удалить с нее до 400 мкг сорбированного U (VI) и только после этого элюировать бериллий 5 $см^3$ соляной кислоты (1:1) и водой до нейтральной реакции. При отсутствии в пробах перечисленных выше элементов операцию их устранения в ходе анализа можно опустить. Другие сорбирующиеся ионы не мешают проведению реакции при их содержаниях, указанных выше.

## 10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

### 10.1 Разложение навески пробы

Навеску пробы, в зависимости от предполагаемого содержания (см. табл. 2) помещают в платиновый или стеклоуглеродный тигель и прокаливают в муфельной печи при 450-500$^0$ С в течение 30-40 минут, смачивают водой, приливают 10-15 см$^3$ фтористоводородной кислоты, 4-5 капель серной кислоты (1:1) и упаривают до начала выделения паров серной кислоты. Обмывают стенки тигля водой, прибавляют 5 см$^3$ фтористоводородной кислоты и упаривают досуха. Остаток сплавляют с 3-4 г пиросернокислого натрия.

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

**Таблица 2**

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

Плав растворяют, добавляя 10 см$^3$ соляной кислоты и воду при нагревании, переносят в стакан на 100-300 см$^3$ (в зависимости от навески пробы), разбавляют водой до 50-70 см$^3$ и кипятят до полного растворения солей.

Полученный раствор переносят в мерную колбу на 100-500 $см^3$. разбавляют до метки водой и перемешивают. При наличии нерастворимого остатка его отфильтровывают через фильтр "белая лента", переносят в платиновый тигель, прокаливают фильтр с осадком в муфельной печи и остаток сплавляют с небольшим количеством пиросернокислого натрия. Плав выщелачивают водой с добавлением 1-2 $см^3$ соляной кислоты и присоединяют к основному раствору.

### 10.2 Определение бериллия при содержании бериллия выше 2 мг/кг

Аликвотную часть полученного раствора, содержащую 0,2-1,5 мкг бериллия, помещают в стакан емкостью 50 $см^3$, приливают пипеткой 3-7 $см^3$ раствора трилона Б с концентрацией 0,2 моль/$дм^3$ (объем трилона Б вводят из расчета 1 $см^3$ трилона Б на 2 мг $Al_2O_3$ + 1 $см^3$ избытка). Например, при содержании в горных породах 20% $Al_2O_3$ и определении 2 мг/кг Be при использовании навески 0,5 г и аликвотной части 10 $см^3$, добавляют 5+1 $см^3$ раствора трилона Б с концентрацией 0,2 моль/$дм^3$, чтобы связать 10 мг Al.

Далее приливают 10-15 $см^3$ воды и устанавливают на pH-метре значение pH полученного раствора около 4,5-5,0 добавлением раствора аммиака (1:10) при перемешивании. Полученный раствор накрывают часовым стеклом и нагревают до начала закипания. Охлаждают до комнатной температуры, приливают пипеткой 2 $см^3$ 0,5% раствора желатина, 0,5 $см^3$ 1% раствора лимоннокислого аммония, 1,5 $см^3$ 0,04% XAS и 2 $см^3$ 0,04% раствора ЦП, устанавливают pH 5,0-5,1 добавлением 1-2 капель раствора ацетата натрия с концентрацией 2 моль/$дм^3$. Полученный раствор переносят в мерную колбу на 50 $см^3$,

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

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

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

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

После пропускания всего раствора стакан обмывают 5-10 $см^3$ воды с pH 8-9 и промывают им колонку.

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

---

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

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

**Таблица 3**

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

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

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

## 11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

0,2 - концентрация стандартного раствора бериллия, соответствующая содержанию бериллия в аликвотной части анализируемой пробы, мкг/см$^3$;

$V_{Be}$ - объем стандартного раствора бериллия, соответствующий содержанию бериллия в аликвотной части анализируемой пробы, см$^3$;

$V_{ал}$ - объем аликвотной части раствора, взятой для анализа, см$^3$;

$V_{нав}$- объем анализируемого раствора, в который была переведена навеска анализируемой пробы после вскрытия, см$^3$;

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

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

**Таблица 4**

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

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

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

## 12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

$X \pm \Delta$, мг/кг, P=0,95,

где $\Delta$ - показатель точности методики.

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

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

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

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

## 13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

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

### 13.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода варьирования навески

Образцами для контроля являются рабочие пробы твердых сыпучих материалов.

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | X' - X |$$

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

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

Норматив контроля $K$ рассчитывают по формуле

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

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

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия

$$K_к \leq K \qquad (1)$$

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

### 13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_0 - C |$$

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

С – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля $K$ рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л,$$

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

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия

$$K_к \leq K \qquad (2)$$

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

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

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


| | | | |
|---|---|---|---|
| ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР | | «THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE | |
| 620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, лаб. 224 | Факс: (343) 350-21-17<br>Телефон: (343) 350-22-95<br>E-mail: metod224@uniim.ru | Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia | Fax: (343) 350-21-17<br>Phone: (343) 350-22-95<br>E-mail: metod224@uniim.ru |


# СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.13.03.277 / 2004
# CERTIFICATE
**об аттестации методики выполнения измерений**

Методика выполнения измерений *массовой доли (валового содержания) бериллия в твердых сыпучих материалах фотометрическим методом с хромазуролом S и бромистым цетилпиридинием,*
разработанная *Всероссийским научно-исследовательским институтом минерального сырья им. Н.Ф.Федоровского (ВИМС, г. Москва),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*

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

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

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

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

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

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

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

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

4. Дата выдачи свидетельства 30.06.2004 г.

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский