

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Методика выполнения измерений массовой доли  
кислоторастворимых форм металлов (меди,  
свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы  
атомно-абсорбционным анализом

РД 52.18.191-89

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ

Москва

1990

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

---

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Методика выполнения измерений массовой доли  
кислоторастворимых форм металлов (меди, РД 52.18.191-89  
свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах  
почвы атомно-абсорбционным анализом  
ОКСТУ 0017

---

Дата введения 01.01.91

Настоящие методические указания устанавливают порядок выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм тяжелых металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы и предназначены для использования в лабораториях Общегосударственной службы наблюдения и контроля загрязнения природной среды и научно-исследовательских учреждениях Государственного комитета СССР по гидрометеорологии.

Методика ограничивает нижний предел диапазона определяемых величин массовой доли меди, свинца, цинка, никеля в почве –  $20,0 \text{ млн}^{-1}$ , кадмия –  $1,0 \text{ млн}^{-1}$ . Верхний предел практически не ограничен, так как разбавление кислотных вытяжек позволяет определять металлы в растворе в оптимальной области разрешающей способности спектрофотометра.

Оптимальный диапазон определяемых атомно-абсорбционным анализом концентраций металлов при атомизации распылением раствора в пламя:

медь - 0,2-5,0 мкг/мл;  
свинец - 1,0-20,0 мкг/мл;  
цинк - 0,05-1,00 мкг/мл;  
никель - 0,3-5,0 мкг/мл;  
кадмий - 0,05-2,00 мкг/мл.

Термины, использованные в настоящих методических указаниях и пояснениях к ним, приведены в приложении.

## I. СУЩНОСТЬ МЕТОДА АНАЛИЗА

I.1. Метод атомно-абсорбционного анализа основан на свойстве атомов металлов поглощать в основном состояния свет определенных длин волн, который они испускают в возбужденном состоянии. Необходимую для поглощения резонансную линию чаще всего получают от лампы с полым катодом, изготовленным из определяемого элемента.

В атомно-абсорбционной спектроскопии, так же как и в молекуллярной, действует закон Ламберта-Бугера-Бера:

$$A = k \cdot C , \quad (I)$$

где  $A$  - величина, характеризующая поглощение света (оптическая плотность, абсорбция), мб или %;

$k$  - коэффициент поглощения;

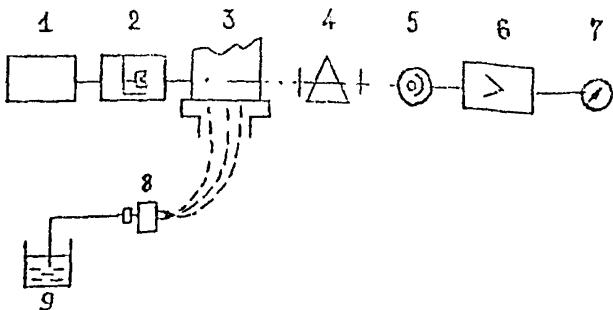
$C$  - концентрация определяемого элемента, мкг/мл

Величина поглощения света пропорциональна содержанию определяемых элементов, на чем и основано их количественное определение.

I.2. Блок-схема атомно-абсорбционного спектрофотометра приведена на черт. I.

Аналлизируемый раствор 9 в виде аэрозоля из распылителя 8

Блок-схема атомно-абсорбционного  
спектрофотометра.



1 - источник питания; 2 - лампа с пористым катодом;  
3 - nozzle (зона атомизации); 4 - монохроматор;  
5 - фотоумножитель; 6 - усилитель; 7 - газообра-  
зователь; 8 - распылитель; 9 - анализируемый  
рассвир.

Черт. I

вводят в пламя горелки 3 (пламя ацетилен - воздух, температура от 2000 до 3000 К). В пламени происходит испарение растворителя, плавление и испарение пробы почвы, термическая диссоциация молекул и образование свободных атомов, которые могут поглощать излучение внешнего источника света 2.

Световой поток от лампы проходит через пламя горелки 3 и монохроматор 4. Монохроматор выделяет узкую спектральную линию (обычно 0,2-20 нм), в которой находится измеряемая спектральная линия определяемого элемента. Атомы исследуемого элемента поглощают световой поток лампы. Выходящий световой поток с помощью фотодиодного детектора 5 превращается в электрический сигнал и после усилителя 6 регистрируется гальванометром 7.

## 2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

### 2.1. Средства измерений

2.1.1. Весы аналитические - по ГОСТ 24104 типа ВЛР-200Г.

2.1.2. Атомно-абсорбционный спектрофотометр в пламенном варианте типа СИ15-ИМ (производство СССР), AAC-I и AAC-3 (производство ГДР), Хитачи-308 (Производство Японии) или другие.

2.1.3. Колбы мерные вместимостью 1000 мл - по ГОСТ 1770 - 6 шт.

2.1.4. Колбы мерные вместимостью 50 мл - по ГОСТ 1770 - 50 шт.

2.1.5. Пипетки калиброванные с делениями - по ГОСТ 20292.

вместимостью 1 мл - 15 шт.

вместимостью 2 мл - 15 шт.

вместимостью 5 мл - 15 шт.

вместимостью 10 мл - 15 шт.

2.1.6. Цилиндр мерный вместимостью 50 мл - по ГОСТ 1770 - 2 шт.

2.1.7. Цилиндр мерный вместимостью 500 мл - по ГОСТ 1770 - 2 шт.

2.1.8. Цилиндр мерный вместимостью 1000 мл - по ГОСТ 1770 - 2 шт.

2.2. Оборудование, материалы.

2.2.1. Шкаф сушильный лабораторный типа СНОЛ - 2,5.2,5.2,5 2М-МО1 - по ТУ 16-531-099

2.2.2. Аквадистиллятор типа ДЭ-4-2 д.А0.000.736ПС - по ТУ 61-1-721 - 1 шт.

2.2.3. Аппарат для фильтрации воды типа ЕД-2 - по ТУ 25-II-II02 - 1 шт.

2.2.4. Электроплитка с закрытой спиралью типа ЭПШ 1-0,8/220 - по ГОСТ 14919 - 3 шт.

2.2.5. Ступки с пестиком - по ГОСТ 9147 - 3 шт.

2.2.6. Флакон полиэтиленовый вместимостью 1000 мл - по ТУ 6-19-II0 - 10 шт.

2.2.7. Флакон полиэтиленовый вместимостью 100 мл - по ТУ 6-19-II0 - 10 шт.

2.2.8. Флакон полиэтиленовый вместимостью 50 мл - по ТУ 6-19-II0 - 60 шт.

2.2.9. Фильтры бумажные с "красной" или "белой" лентой - по МРТУ 6-09-24II - 1000 шт.

2.2.10. Пленка полиэтиленовая 50 мкм - по ГОСТ 10354 - 10 м.

2.2.11. Банка водяная (использовать любую емкость) - 2 шт.

2.2.12. Эксикатор - по ГОСТ 23932 - 2 шт.

2.2.13. Колбы конические вместимостью 50 мл - по ГОСТ 25336-50 шт.

2.2.14. Стеклянные воронки диаметром 70-80 мм - по ГОСТ 25336 - 50 шт.

2.2.15. Стакан для взвешивания (бюкса), СИ-34/12 - по ГОСТ 23932 - 50 шт.

2.2.16. Сита капроновые (хозйственныe) с диаметром отверстий 1 мм - 2 шт.

2.3. Средства измерений, используемые при выполнении работ должны быть поверены в соответствии с ГОСТ 8.513. Нестандартизованные средства измерений должны быть метрологически аттестованы в соответствии с ГОСТ 8.326.

#### 2.4. Реактивы

2.4.1. Кислота азотная (удельный вес 1,42 г/см<sup>3</sup>) особый чистоты - по ГОСТ III25.

2.4.2. Магний хлорокислый (ангидрок) - по ТУ 6-09-3880.

2.4.3. Государственные стандартные образцы состава растворов солей металлов (ГСОРМ), используемые в анализе, приведены в табл. I.

Таблица I

ГСОРМ	Номер госреестра мер и измерительных приборов СССР (раздел "Стандартные образцы")
I6	3399-86
I7	3400-86
I8	3401-86
I9	3402-86

2.4.4. Вода дистиллированная - по ГОСТ 6709.

2.4.5. Вода бицистилизированная.

2.4.6. Ацетилен - по ГОСТ 5457.

2.4.7. Воздух сжатый - по ГОСТ 17433.

### 3. ОТБОР ПРОБ

3.1. Метод отбора проб почв зависит от целей исследования.

3.2. В целях контроля загрязнения почв металлами отбор проб почв следует производить в соответствии с:

ГОСТ 17.4.3.01;

"Методическими рекомендациями по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами" - М.: Гидрометеоиздат, 1981.-С.9-33;

"Временными методическими рекомендациями по контролю загрязнения почв" - М.: Гидрометеоиздат, 1983. - С.62-84.

3.3. При отборе проб почвы должна быть определена протяженность и топография зон загрязнения, которая зависит от розы ветров по сезонам года, скорости и продолжительности ветров, периода интенсивных осадков.

3.4. Участки для отбора проб почвы должны хорошо отражать структуру района исследования: почвенного покрова, материнской породы, рельефа, геологии и гидрологии.

3.5. Объединенные пробы почвы, собранные с участков должны быть представительными. Площадки для отбора проб почвы должны быть размером 100 x 100 м или 100 x 200 м, и объединенные пробы почвы должны составляться из точечных проб почвы, отобранных по методу конверта (четыре точки в углах площадки и одна в центре). Вокруг каждой из пяти точек делается еще по четыре

приборки.

3.6. Пробы почвы на целине необходимо отбирать на глубину 0-5 см, на излуче - 0-20 см (или на глубину пахотного горизонта).

3.7. Необходимым условием при отборе проб почвы является предохранение их от вторичных загрязнений на всех этапах подготовки.

3.8. Инструменты для отбора проб почв должны быть из прочной пластмассы.

Можно применять инвентарь из любой стали, предварительно тщательно очистив его от ржавчины. Однако, перед взятием проб, слой, который соприкасался с металлом, необходимо удалить острым ножом из пластмассы.

3.9. При отборе проб почвы не следует употреблять оцинкованные ведра, медные изделия, эмалированные тазы, скрашенные инструменты и детали, содержащие цветные металлы или определяющие элементы.

3.10. В качестве упаковочного материала для транспортировки и хранения отобранных проб почвы можно применять мешочки из хлопчатобумажной плотной, отбеленной ткани. На мешочке должны быть шнурки для завязки и пришитая полоска ткани, на которой будут те же сведения, что и на сопроводительном талоне. Можно использовать полиэтиленовую пленку или бумажную кальку-восковку.

3.11. Отобранные пробы почвы необходимо зарегистрировать в журнале и пронумеровать, заполнив сопроводительный талон в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02, приложение 3.

3.12. При дальнейшей обработке, транспортировке и хранении пробы почвы не должны подвергаться воздействию атмосферных осадков и других источников вторичного загрязнения.

#### 4. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

4.1. Подготовка проб почвы к анализу.

4.1.1. Из воздушно-сухой объединенной пробы почвы, поступившей в лабораторию, тщательно удалить корни, камни и взять методом квартования пробу почвы массой 0,2 кг.

4.1.2. Отобранную пробу почвы следует перетереть в большой фарфоровой ступке и просеять через капроновое сито с диаметром отверстий 1 мм. Непросеянные комочки почвы растереть и снова просеять. Из полученной пробы почвы следует взять навески на анализ.

4.2. Приготовление растворов, используемых в анализе.

4.2.1. Приготовление растворов необходимо проводить в ви-  
тажном шкафу.

4.2.2. Приготовление раствора одномолярной азотной кислоты.

В колическую термостойкую колбу вместимостью 1000 мл ци-  
линдром вместимостью 1000 мл отобрать 938 мл бидистилированной  
воды.

Цилиндром вместимостью 100 мл следует отобрать 62 мл азотной  
кислоты (удельный вес 1,42 г/см<sup>3</sup>) и ввести ее в бидистилирован-  
ную воду, осторожно помешивая раствор стеклянной палочкой.

Полученный раствор следует охладить до комнатной температуры.

4.2.3. Приготовление раствора пятимолярной азотной кис-  
лоты.

В колическую термостойкую колбу вместимостью 1000 мл ци-  
линдром вместимостью 1000 мл следует отобрать 690 мл дистил-  
лированной воды. Цилиндром вместимостью 500 мл отобрать 310 мл

С.ИО РД 52.18.191-89

азотной кислоты (удельный вес 1,42 г/см<sup>3</sup>) и ввести ее в дистиллированную воду, осторожно помешивая раствор стеклянной палочкой. Полученный раствор следует охладить до комнатной температуры.

4.2.4. Требования к используемой в анализе посуде.

4.2.4.1. Для проведения анализа следует применять исключительно стеклянную и пластмассовую (полиэтиленовую, полипропиленовую или тefлоновую) посуду.

4.2.4.2. Посуду, используемую для анализов и хранения растворов необходимо промыть мыющим веществом (сода, стиральный порошок), промыть водопроводной водой, вымочить в течение 24 часов в разбавленной азотной кислоте (кислота:вода = 1:5), тщательно промыть водопроводной водой и ополоснуть дистилированной водой.

4.3. Определение гигроскопической воды в пробах почвы.

4.3.1. С целью пересчета воздушно-сухой на абсолютно-сухую пробу почвы следует провести определение гигроскопической воды в пробах почвы.

4.3.2. Массу абсолютно-сухой пробы почвы следует рассчитывать по формуле

$$\Delta P_{c_{x}} = \Delta P_{b_{o_{z}d.-c_{x}}} \cdot K, \quad (2)$$

где  $\Delta P_{c_{x}}$  - масса абсолютно-сухой пробы почвы, г;

$\Delta P_{b_{o_{z}d.-c_{x}}}$  - масса воздушно-сухой пробы почвы, г;

$K$  - коэффициент пересчета.

4.3.3. Для определения массы воздушно-сухой пробы почвы в сухие стаканчики с притертymi крышками (боксы) следует взять навески воздушно-сухой пробы почвы на аналитических весах (около 1,00 г с точностью до 0,01 г). Количество навесок не менее трех.

Сначала необходимо взвесить пустую боксу и записать ее

массу ( $P_0$ ), затем извесить эту же бикси с пробой почвы и записать ее массу ( $P_{возд.-сух.}$ ). Массу воздушно-сухой пробы почвы ( $\Delta P_{возд.-сух.}$ ) следует найти из соотношения:

$$\Delta P_{возд.-сух.} = P_{возд.-сух.} - P_0 , \quad (3)$$

4.3.4. Коэффициент (К) необходимо определять по формуле

$$K = \frac{100 - \varphi}{100} , \quad (4)$$

где  $\varphi$  — содержание гигроскопической воды в пробах почвы, %.

4.3.5. Для определения содержания гигроскопической воды в пробах почвы, бикси с воздушно-сухими пробами почвы необходимо поставить открытыми в сушильный шкаф с температурой от 105 до 115 °С. После трехчасового нагревания бикси закрыть крышками и перенести в эксикатор, наполненный ангидридом или безводным хлористым кальцием и после остывания (через 20 минут) извесить на аналитических весах. После извесивания пробы почвы следует снова нагревать в течение двух часов, затем охладить в эксикаторе и снова извесить. Высушивание необходимо повторять до постоянной массы.

Содержание гигроскопической воды в пробе почвы ( $\varphi$ ) следует рассчитать по формуле

$$\varphi = \frac{\Delta P_{возд.-сух.} - \Delta P_{сух.}}{\Delta P_{сух.}} \cdot 100 , \quad (5)$$

где  $\Delta P_{сух.}$  — масса абсолютно-сухой пробы почвы, г;

$\Delta P_{сух.}$  — следует рассчитать по формуле

$$\Delta P_{сух.} = P_{сух.} - P_0 , \quad (6)$$

где  $P_{\text{сух.}}$  - масса биокси с абсолютно-сухой пробой почвы, г,

4.3.6. Форма регистрации результата измерений при определении гигроскопической воды в пробах почвы представлена в табл.2.

Таблица 2

дата	Номер пробы	Номер опыта	$P_0, \text{г}$	$P_{\text{возд.-сух.}}, \text{г}$	$\Delta P_{\text{возд.-сух.}}, \text{г}$	$P_{\text{сух.}}, \text{г}$	$\Delta P_{\text{сух.}}, \text{г}$	$\varphi$	K
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

## 5. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

5.1. Методика предусматривает атсмизацию распылением раствора в пламя. Для получения раствора необходимо пробы почвы подвергнуть экстракции пятимолярной азотной кислотой при температуре 100°C в течение трех часов и в полученному кислотном растворе определить содержание химических элементов атомно-абсорбционным анализом.

### 5.2. Кислотная экстракция металлов из проб почвы

5.2.1. В колбу вместимостью 50 мл на аналитических весах следует взять навеску воздушно-сухой пробы почвы (массой около 2,00 г с точностью до 0,01 г), одновременно определив содержание гигроскопической воды ( $\varphi$ ) для пересчета навески на абсолютно-сухую пробу почвы по п. 4.3.

5.2.2. Цилиндром вместимостью 10 мл необходимо приливать к навеске пробы почвы 10 мл пятимолярной азотной кислоты (соотношение почва : кислота = 1 : 5). Вращательными движениями колбы осторожно смочить и перемешать пробу почвы.

5.2.3. Колбы закрыть крышками-колодильниками или полистиленовой пленкой, прикрепленной к горловине колбы полистиленовой лентой (отрезанной от полистиленовой пленки). Пленку следует слегка утопить внутрь горловины колбы, а для выхода газов в ней сделать отверстия диаметром 0,1-0,5 мм неметаллической острой палочкой.

5.2.4. Закрытые колбы следует установить в кипящую водяную баню (допускается нагревание без водяной бани на закрытой электрической плитке при медленном кипении раствора в колбе). На водяной бане колбы необходимо выдержать в течение трех часов. Пробу почвы с раствором необходимо перемешивать через каждый час нагревания круговыми движениями колбы. Для предотвращения опрокидывания колб в водяной бане можно использовать крышку с отверстиями, изготовленную из фольги или другого материала. В отверстиях крышки фиксировать горловины колб.

5.2.5. Через 3 часа колбы следует извлечь из водяной бани и охладить до комнатной температуры.

5.2.6. После остывания раствор необходимо профильтровать через фильтр с "красной" или "белой" лентой на воронке в мерную колбу вместимостью 50 мл, промывая пробу на фильтре и в колбе дистиллированной водой (приблизительно 30 мл). Полученный фильтрат дополнить до объема 50 мл дистиллированной водой и перенести в полистиленовый флакон вместимостью 50 мл. В полученном кислотном экстракте следует определить содержание тяжелых металлов атомно-абсорбционным анализом.

## 6. ПОДГОТОВКА СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ

### К РАБОТЕ

6.1. При выполнении измерений должны соблюдаться условия

в соответствии с ГОСТ 22261:

температура окружающего воздуха,  $^{\circ}\text{C}$  ..... 20  $\pm$  10  
относительная влажность окружающего воздуха, % 30 - 80  
атмосферное давление, кПа (мм.рт.ст.) ..... 84 - 106  
(630 - 795)

напряжение питающей сети переменного

(50 Гц) тока, В ..... 220  $\pm$  4,4

6.2. При кислотной экстракции температура водяной бани,  $^{\circ}\text{C}$  ..... 100

6.3. Приготовление рабочих и калибровочных стандартных растворов, используемых при атомно-абсорбционном определении металлов в пробах почвы.

6.3.1. Рабочие стандартные растворы следует готовить на основе Государственных стандартных образцов состава комплексных растворов солей металлов ГСОРМ-16, ГСОРМ-17, ГСОРМ-18, ГСОРМ-19. Растворы ГСОРМ находятся в запаянных ампулах вместимостью 6 мл (ГСОРМ-16, ГСОРМ-17, ГСОРМ-18) и 12 мл (ГСОРМ-19).

6.3.2. Растворы солей металлов с концентрацией элементов менее 50 мкг/мл следует готовить в день употребления.

6.3.3. Приготовление растворов кадмия.

6.3.3.1. Приготовление из основного стандартного раствора ГСОРМ-16 рабочего раствора кадмия с концентрацией 10 мкг/мл.

Две ампулы основного раствора ГСОРМ-16 с концентрацией металлов (кадмий, барий, бериллий, германий, вольфрам, цирконий) 0,1 мг/мл следует вскрыть и вылить в сухую пробирку вместимостью 20 мл.

В мерную колбу вместимостью 100 мл отобрать 10 мл основного раствора пипеткой вместимостью 10 мл, добавить однокомоляр-

ную азотную кислоту, дополнив ее объем раствора до 100 мл. Полученный раствор с концентрацией кадмия 10 мкг/мл использовать для приготовления калибровочных растворов.

#### 6.3.3.2. Приготовление калибровочных растворов кадмия.

Калибровочные растворы кадмия необходимо готовить добавлением к указанным в табл.3 количествам рабочего раствора кадмия одномолярной азотной кислоты, дополнив объем растворов до 100 мл.

Таблица 3

Рабочий раствор, мл	0,0	0,50	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
Калибровочный раствор (Кадмий, барий бериллий, германий вольфрам, цирконий)							
мкг/мл	0,0	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0

#### 6.3.4. Приготовление растворов свинца, никеля, меди.

##### 6.3.4.1. Приготовление из основного стандартного раствора ГСОРМ-І7 рабочего раствора свинца, никеля, меди с концентрацией этих элементов 100 мкг/мл.

Две ампулы основного раствора ГСОРМ-І7 с концентрацией металлов (свинец, никель, медь, марганец, кобальт, литий, стронций) 0,5 мг/мл следует вскрыть и вылить в сухую пробирку вместимостью 20 мл.

В мерную колбу вместимостью 50 мл необходимо отобрать 10 мл основного раствора пипеткой вместимостью 10 мл, добавить одномолярную азотную кислоту и дополнить ее объем раствора до 50 мл. Полученный раствор с концентрацией свинца, никеля, меди, марганца, кобальта, лития, стронция 100 мкг/мл следует использовать

для приготовления калибровочных растворов. Хранить раствор в закрытом полиэтиленовом фляконе.

**6.3.4.2. Приготовление калибровочных растворов свинца, никеля, меди.**

Калибровочные растворы свинца, никеля, меди готовят добавлением к указанным в табл.4 количествам рабочего раствора одномолярной азотной кислоты, дополнив объем растворов до 100 мл.

Таблица 4

Рабочий раствор, мг	0,0	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
Калибровочный раствор (Свинец, медь, никель, марганец, яитий, стронций), мкг/мл	0,0	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0

**6.3.5. Приготовление раствора цинка.**

**6.3.5.1. Приготовление из основного стандартного раствора ГСОРМ-19 рабочего раствора цинка с концентрацией 100 мкг/мл.**

Одну ампулу основного раствора ГСОРМ-19 с концентрацией металлов (цинк, магний - 2,5 мг/мл; алюминий, кальций, железо - 5 мг/мл) следует вскрыть и вылить в сухую пробирку вместимостью 10 мл.

В мерную колбу вместимостью 50 мл необходимо отобрать 2 мл основного раствора пипеткой вместимостью 2 мл, добавить одномолярную азотную кислоту и дополнить ее объем раствора до 50 мл. Полученный раствор с концентрацией цинка 100 мкг/мл использовать для приготовления калибровочных растворов. Хранить раствор в закрытом полиэтиленовом фляконе.

### 6.3.5.2. Приготовление калибровочных растворов цинка.

Калибровочные растворы цинка следует готовить добавлением к указанным в табл.5 количествам рабочего раствора одномолярной азотной кислоты, дополнив объем растворов до 100 мл.

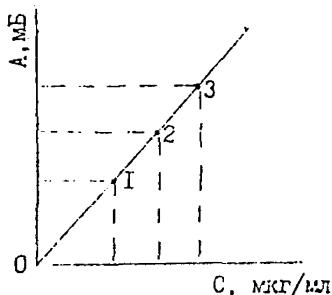
Таблица 5

Рабочий раствор, мл	0,0	0,05	0,1	0,5	1,0	2,5	5,0
1. Цинк,магн., мкг/мл	0,0	0,05	0,1	0,5	1,0	2,5	5,0
2. Алюминий, кальций, железо мкг/мл	0,0	0,10	0,2	1,0	2,0	5,0	10,0

### 6.4. Способ построения градуировочных графиков.

6.4.1. Градуировочные графики необходимо строить в координатах зависимости оптической плотности (абсорбции) ( $A$ ), от концентрации калибровочного раствора ( $C$ ), в соответствии с черт.2.

Пример построения градуировочного графика



I, 2, 3 - точки для построения градуировочной прямой

Черт.2

С.18 РД 52.18.191-89

Согласно закону Ламберга-Бугера-Бера допускается работа только в линейном диапазоне графика.

6.4.2. Форма регистрации измерений для построения градуировочного графика представлена в табл.6.

Таблица 6

Дата	Концентрация калибровочного раствора, С, мкг/мл					Оптическая плотность (абсорбция) при измерении калибровочного раствора, А <sub>1</sub> , мб				
	Медь	Свинец	Цинк	Никель	Кадмий	Медь	Свинец	Цинк	Никель	Кадмий

6.4.3. Градуировочный график необходимо проверять перед проведением анализов исследуемых растворов.

6.5. Оптимальными условиями атомно-абсорбционного определяющих явлений являются минимум влияний и максимум соотношения сигнал/шум.

Оптимизация подлежат:

ток лампы;

рабочая высота пламени;

соотношение горючее/окислитель;

ширина щели.

6.5.1. Ток лампы. При увеличении тока лампы (но не более максимального) улучшается воспроизводимость, но уменьшается время жизни ламп, особенно для легколетучих элементов. Поэтому высокие токи лампы следует применять при очень низких концентрациях вблизи предела обнаружения, вызывающего абсорбцию, эквивалентную двойной флюктуации фона,

### 6.5.2. Рабочая высота пламени.

Оптимальная высота для воздушно-ацетиленового пламени 5-13 мм.

6.5.3. Соотношение горючее/окислитель влияет на окислительно-восстановительные свойства пламени, на его собственное логгование и эмиссию. Легкоатомизирующиеся элементы (медь, свинец, цинк, никель, кадмий) определяются в окислительном пламени, которое обычно более прозрачно, характеризуется меньшими шумами и более высокой температурой. Оптимальное давление и расход окислителя зависят от конструкции распылителя и обычно указаны фирмой - изготовителем прибора.

6.5.4. Спектральная ширина щели составляет 0,1-2,0 нм. Как правило, используют максимальную спектральную ширину щели, при которой меньше дрейф установленной длины волны и в спектральном интервале не попадают посторонние линии. При наличии в спектре источника линий, близких к резонансной, следует работать с малой спектральной шириной щели. Так, для меди рекомендуемая ширина спектральной щели - 0,7 нм, для цинка - 0,7-2,0 нм, для никеля - 0,1-0,2 нм.

6.6. Методы устранения мешающих влияний в атомно-абсорбционном анализе.

6.6.1. Несмотря на то, что применение окислительного воздушно-ацетиленового пламени позволяет с хорошей селективностью определять медь, свинец, цинк, никель, кадмий, метод атомно-абсорбционной спектроскопии не свободен от помех.

6.6.2. При определении металлов будет наблюдаться различное светопоглощение, если состав исследуемого и калибровочных растворов будет настолько различен, что их близкость, поверх-

С.20 РД 52.18.191-89

постное нагружение существенно отличаются друг от друга. Поскольку для приготовления рабочих и калибровочных растворов рекомендуется использовать одномолярную азотную кислоту, методика предусматривает полученный при кислотной экстракции объем раствора 10 мл, разбавлять при фильтровании до 50 мл дистиллированной водой, уравнивая концентрацию азотной кислоты исследуемого и стандартных растворов.

6.6.3. Растворенные соли при большом содержании (свыше 5000 мкг/мл) могут помешать определению, вызвать неспецифическое поглощение и рассеяние света. Это явление обычно наблюдается при определении металлов, у которых длина резонансной линии менее 300 нм. Устранить его можно разбавлением раствора. Однако из-за низкой концентрации измеряемого раствора это не всегда можно сделать. Если используемый спектрофотометр позволяет осуществить корректировку фона, это мешающее явление устраняется. В противном случае измеренную оптическую плотность (абсорбцию) необходимо уменьшить на величину фона, измеренного на близкой к аналитической же резонансной спектральной линии. Коррекция неселективного поглощения при определении металлов в почвенных вытяжках необходима для свинца, цинка, никеля, кадмия.

Аналитические длины волн при определении исследуемых элементов приведены в табл.7.

Таблица 7

Металл	Аналитическая длина волны, нм
Никель	232,0
Свинец	283,3
Цинк	213,9
Кадмий	228,3
Медь	324,7

## 7. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Различия конструкции атомно-абсорбционных спектрофотометров различных фирм не позволяет дать единую инструкцию для установки и эксплуатации всех приборов. Поэтому установку, включение и работу на спектрофотометре необходимо осуществлять в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Работу обычно ведут по следующей программе.

7.1. Соответствующую определяемому металлу лампу необходимо поставить на прогреванье. Время прогрева ламп для однолучевых приборов 15-30 мин, для двухлучевых приборов прогрев ламп необходимо.

7.2. Установить монохроматор на соответствующую анализируемому элементу длину волны.

7.3. Выбрать целесообразную ширину щели.

7.4. Проверить силу тока, подаваемого на лампу.

7.5. Провести юстировку лампы.

7.6. Согласно инструкции к прибору, установить оптимальное соотношение горючего и поддерживаемого горение газа и поджечь пламя.

7.7. Поставить на распыление бидистилированную воду.

7.8. Установить нулевую линию прибора во бидистилированной воде.

7.9. Ввести в пламя калибровочный раствор с максимальной концентрацией изучаемого элемента и установить размах шкалы,

обеспечивающей наибольшую точность считывания результата измерения.

7.10. Снова проверить нулевую линию прибора и, если надо, провести корректировку начала отсчета. Повторением и постепенным уточнением приведенных операций достигается выявление оптимальной установки всех параметров.

7.11. Ввести в пламя остальные калибровочные растворы в порядке возрастания в них концентрации элементов и регистрировать соответствующие им показания прибора. Форма регистрации измерений для построения градуировочного графика приведена в табл.5. Градуировочный график необходимо строить по п. 6.4.1.

7.12. После построения градуировочного графика, следует измерить оптическую плотность ( $A_1$ ) калибровочного раствора с максимальной концентрацией ( $C_1$ ) в пределах избранного интервала линейной зависимости  $A$  от  $C$ .

7.13. Затем необходимо ввести в пламя горелки кислотный экстракт, полученный при обработке пробы почвы штаммом яблочной азотной кислотой и измерить оптическую плотность раствора ( $A_2$ ).

7.14. Для учета неселективного поглощения (если спектрофотометр не снабжен корректором фона) необходимо измерить оптическую плотность ( $A_3$ ) исследуемого раствора на близкой к аналитической не резонансной линии и вычесть ее из ( $A_2$ ).

7.15. Если применялись реагенты квалификации ниже особой чистоты, то следует провести холостой опыт, т.е. повторить все химические процедуры по пунктам 5.1.1 – 5.1.6 только без пробы почвы, определить оптическую плотность полученного раствора ( $A_p$ ) и вычесть ее из ( $A_2$ ).

7.16. Форма регистрации результатов измерений массовой

доля металлов в пробах почвы представлена в табл. 8.

Таблица 8

Дата	Но- мер про- бъ поч- вы	Но- мер опы- та	Масса	Объем	Ме- талл	Оптическая плотность, МБ				Мас- согор- доля метал- ла в пробе почвы, С, млн <sup>-1</sup>
			навес- ки аб- солют- ной но-су- хой пробы почвы	кис- лот- ной вилаж- ки,		калии- ровоч- ного раст- вора,	ис- сле- дуемо- го раст- вора,	несе- лек- тив- ного пог- ло- щения	A <sub>p</sub>	
						A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>		

## 8. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

8.1. Результат измерений рассчитывается по формуле

$$C = \frac{(A_2 - A_3 - A_P) \cdot C_1 \cdot V \cdot 100}{A_1 \cdot [A_{P_{\text{log.-cyk.}}} \cdot (100 - q)]}, \quad (7)$$

где  $C$  - массовая доля определяемого металла в пробе почвы,  $\text{млн}^{-1}$ .

$A_2$  – оптическая плотность исследуемого раствора, мб.

$A_3$  - оптическая плотность неселективного поглощения,  
МБ:

$A_p$  - оптическая плотность раствора холестерина, изб.

$C_1$  - концентрация калибровочного раствора, мкг/мл:

$V$  – объем исследуемого раствора, мл;

$A_1$  – оптическая плотность калибровочного раствора,  
мБ.

$P_{возд.-сух.}$  - масса воздушно-сухой пробы почвы, г.

$\varphi$  - содержание гигроскопической воды в пробах почвы, %.

8.2. Значения показателей точности измерений массовой доли загрязняющих почву тяжелых металлов (при  $P = 0,95$ ) приведены в табл. 9.

Таблица 9

Определяемый металл	Случайная составляющая погрешности измерений (показатель воспроизводимости) $\bar{G}(\delta)$ , %	Систематическая составляющая погрешности измерений (показатель правильности) $\Delta C$ , %
Медь	2,2; равн.	минус II; от минус 18 до минус 4
Свинец	2,8; равн.	минус 9; от минус 13 до минус 5
Цинк	2,4; равн.	минус I8; от минус 24 до минус 12
Никель	2,2; равн.	минус 9; от минус 12 до минус 6
Кадмий	3,2; равн.	минус 35; от минус 47 до минус 23

8.3. Окончательный расчет результата измерений ( $C'$ ) с учетом показателя правильности ( $\Delta C$ ) следует производить по формуле

$$C' = C + \frac{(C \cdot \Delta C)}{100}; \quad P = 0,95 \quad (8)$$

8.4. Способ выполнения расчета ручной.

## 9. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ АНАЛИТИКА

Работы по настройке и обслуживанию спектрофотометра, а также приготовление эталонов и обработку результатов анализа необходимо производить инженеру. Однако, при рациональной организации труда сотрудников, возможна их частичная специализация и частичная взаимозаменяемость, при этом отдельные виды работ могут выполнять как инженеры, так и техники.

## 10. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

10.1. Безопасность труда при проведении работ должна быть в соответствии с "Правилами по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета" - М.: Гидрометеоиздат, 1983. - С.161-169.

10.2. Помещение, в котором проводятся анализы, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

10.3. При выполнении анализов необходимо соблюдать осторожность при работе с концентрированной азотной кислотой. throughout приготовления разбавленные растворы, необходимо строго соблюдать правила добавления азотной кислоты в воду.

10.4. Использование растворов категорически запрещается сливать в раковины без предварительной нейтрализации.

10.5. Концентрированная азотная кислота должна храниться в вытяжном шкафу на поддоне.

10.6. При использовании растворов ГСОРМ следует руководствоваться требованиями безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007 .

10.7. К выполнению работ на спектрофотометре могут быть допущены лица не моложе 18 лет, прошедшие специальный практикум по выполняемым работам и исчерпывающий инструктаж по технике безопасности выполнения этих работ.

10.8. Для удаления вредно действующих на организм человека веществ, выделяющихся в источнике возбуждения спектра, камера сжигания атомно-абсорбционного спектрофотометра должна быть обеспечена достаточной и надежно работающей вентиляцией.

10.9. При пользовании баллонами с газами, находящимися под давлением, следует строго выполнять требования инструкций по безопасному их обслуживанию. Исправность действия арматуры, контрольно-измерительных приборов и предохранительных устройств должна систематически проверяться.

10.10. К работе на пламенном спектрофотометре допускаются сотрудники, ознакомленные с устройством и эксплуатацией баллонов с ацетиленом.

## II. НОРМЫ ЗАТРАТ РАБОЧЕГО ВРЕМЕНИ НА АНАЛИЗ

II.1. Нормы затрат рабочего времени на отбор и первичную обработку проб почвы, согласно РД 52.18.70 "Единые отраслевые нормы времени на работы по отбору проб почвы, их анализу и обработке материалов наблюдений", приведены в табл. IО.

II.2. Ориентировочные нормы времени на выполнение измерений атомно-абсорбционного анализа металлов с пламенной атомизацией приведены в табл. II.

Таблица IO

Тип почвы	Исполнитель	Норма времени, чл.-ч.		Примечание	
		Отбор и первичная обработка			
		целина	пашия		
I. Песчаные, супесчаные, легкие суглинки	Техник	0,67	0,62		
2. Суглинистые, глинистые	Техник	1,05	0,99	Объединенная проба почвы состоит из 5 проб, взятых по методу конверта; почва отбирается методом неоднократного квартования	

Таблица II

Наименование этапа работы	Количество определений (проб)	Исполнитель	Норма времени, чл.-ч.	Примечание
I. Подготовка посуды	-	Техник	1,50	-
2. Отбор навесок	16	Техник	0,48	По РД 52.18
3. Приготовление растворов кислоты	-	Техник	0,5	
4. Подготовка водяной бани (3 шт.)		Техник	0,54	По РД 52.18
5. Кислотная обработка проб почв, включая нагревание в течение 3-х часов на водяной бане, фильтрование, промывку	16	Техник	7,0	-
6. Чистка горелки спектрофотометра, установка и прогрев лампы (на определение I элемента).	-	Инженер	1,0	-
7. Настройка прибора на определение одного элемента	-	Инженер	0,25	-

## Продолжение табл. II

Наименование этапа работы	Количество определяемых (проб)	Исполнитель	Норма времени, чел.-ч.	Примечание
8. Получение данных для построения градуировочного графика	-	Техник	0,5	-
9. Определение одного элемента в 16 разворах	-	Техник	0,5	-
10. Обработка результатов анализа металлов	16 определений одного элемента	Инженер	1,0	-
II. Приготовление эталонов	-	Инженер	40,0	по РД 52.18.70

## ПРИЛОЖЕНИЕ

## Справочное

ТЕРМИНЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В НАСТОЯЩИХ  
МЕТОДИЧЕСКИХ УКАЗАНИЯХ, И ПОЯСНЕНИЯ  
К НИМ

Термин	Пояснение
Абсолютно-сухая проба почвы	По ГОСТ 27593
Воздушно-сухая проба почвы	По ГОСТ 27593
Квартованиe	По РД 52.18.156
Навеска	Необходимая масса пробы почвы, взвешенная с определенной точностью на аналитических весах
Проба почвы	Определенное количество почвы, взятое в соответствии с нормативно-технической документацией для исследований
Холостой опыт	Опыт, включающий все стадии анализа без пробы почвы

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. УТВЕРЖДЕН Государственным комитетом СССР по гидрометеорологии  
2. ИСПОЛНИТЕЛИ:

П.Е.Тулупов; доктор хим. наук (руководитель темы);  
Л.И.Журавлева; В.Н.Скосырева; А.Ф.Ковалев; В.А.Красковская;  
Ю.С.Дыхалин; Н.Н.Лазарева

3. ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЧСС ГМП за № 191 от 04.10.89

4. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5. ОСНОВЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта, перечисления, обозначения
ГОСТ 8.326-78	2.3
ГОСТ 8.513-84	2.3
ГОСТ I2.1.007-76	10.6
ГОСТ I7.4.3.01-83	3.2
ГОСТ I7.4.4.02-84	3.11
ГОСТ 1770-74	2.1.3;2.1.4;2.1.6;2.1.7; 2.1.8
ГОСТ 5457-75	2.4.6
ГОСТ 6709-72	2.4.4
ГОСТ 9147-80	2.2.5
ГОСТ 10354-82	2.2.10
ГОСТ III25-84	2.4.1
ГОСТ I4919-83	2.2.4
ГОСТ I7433-80	2.4.7
ГОСТ 20292-74	2.1.5

Обозначение ИТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта, перечисления, приложения
ГОСТ 22261-82	6. I
ГОСТ 23932-79	2.2.12; 2.2.15
ГОСТ 24104-88	2.1.1
ГОСТ 25336-82	2.2.13; 2.2.14
ГОСТ 27593-88	Приложение
РД 52.18.70-86	II.1; II.2
РД 52.18.156-88	Приложение
МИ 1317-86	8.2
МРТУ 6-09-24II-65	2.2.9
ТУ 6-09-3880-75	2.4.2
ТУ 6-19-II0-78	2.2.6; 2.2.7; 2.2.8
ТУ 16-53I-099-67	2.2.1
ТУ 25-II-II02-78	2.2.3
ТУ 6I-I-72I-79	2.2.2
Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета - Л.: Гидро- метеоиздат, 1983. - С.161-189	10
Методические рекомендации по проведе- нию полевых и лабораторных исследова- ний почв и растений при контроле за- грязнения окружающей среды металлами - М.: Гидрометеоиздат, 1981. - С.9-33	3
Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв - М.: Гидрометеоиздат, 1983.- С. 82-84	3