

МЕТОД СТАНДАРТНОЙ ДОБАВКИ

О.А. Коломина^{1*}, Т.Н. Козлянская²

¹ТОО «Альфа-Лаб», Алматы, Казахстан

²РГП «Казахстанский институт стандартизации и метрологии», Усть-Каменогорск, Казахстан

Аннотация

В статье рассматривается метод стандартной добавки как важный инструмент обеспечения качества результатов аналитических исследований. Основное внимание уделяется точности и достоверности получаемых данных, являющихся ключевыми требованиями для лабораторий, ориентированных на клиента. Поскольку подтверждение надёжности результатов достигается с помощью процедур внутреннего контроля качества, метод добавок выступает эффективным и оперативным способом их проверки. В работе обсуждаются различные подходы к реализации метода: через последовательное введение нескольких добавок в одну пробу или, что считается предпочтительным, через анализ нескольких проб с параллельными добавками.

Ключевые слова: количественный анализ, метод стандартной добавки, интерпретация результатов.

Введение

Метод добавок является эффективным инструментом контроля точности при проведении испытаний. Его применение позволяет повысить достоверность полученных данных, выявить возможные систематические погрешности и снизить влияние матричных эффектов. Использование метода добавок обеспечивает высокий уровень метрологической надёжности, особенно в тех случаях, когда стандартные образцы отсутствуют или не соответствуют составу анализируемого объекта.

Материалы и методы

Метод добавок применяют при анализе объектов со сложной или неизвестной матрицей, состав которой способен исказить аналитический сигнал. Он также используется как альтернатива стандартным образцам в случаях их отсутствия.

Важно учитывать, что метод добавок как

способ оперативного контроля качества результатов испытаний не следует путать с методом добавок, применяемым для инструментального определения содержания элемента в растворах сложного состава с целью компенсации матричных эффектов.

Принцип метода основан на внесении в анализируемую пробу точно известного количества определяемого элемента — так называемой добавки. В результате получают два значения: результат анализа рабочей пробы и результат анализа той же пробы после внесения добавки. Разница между ними сравнивается с исходным содержанием аналита. Если исходную концентрацию обозначить как C_0 , величину внесённой добавки — как ΔC , а найденное после добавления содержание — как C_1 , то процент извлечения (R) рассчитывают по формуле:

$$R = (C_1 - C_0) / \Delta C \times 100 \%$$

Чем ближе значение R к 100 %, тем выше правильность метода и тем меньше влияние матрицы на результат анализа.

Например, при определении содержания ионов меди в сточной воде фотометрическим методом получено:

- исходное значение: 0,85 мг/дм³;

- добавлено 0,50 мг/дм³;
- после введения добавки найдено: 1,33 мг/дм³.

Рассчитаем процент извлечения:

$$R = \frac{1,33 - 0,85}{0,50} \times 100\% = 96\%$$

Такой показатель свидетельствует о высокой правильности метода и минимальном влиянии матрицы. Однако данная оценка носит в большей степени иллюстративный характер и подходит для верификации методики.

Для поточного анализа важна регулярная, как правило ежесменная, проверка качества получаемых результатов. Контроль точности методом добавок в таких случаях интерпретируют в соответствии с требованиями РМГ 76-2014 «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа», где устанавливаются критерии приемлемости, правила оценки и принятия решений по результатам контроля.

Согласно РМГ 76-2014, результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле (1):

$$K_k = \bar{X}' - \bar{X} - C_d, \quad (1)$$

где \bar{X}' ; \bar{X} - результаты измерений пробы с добавкой и без добавки соответственно, ед. изм.; C_d - значение внесённой добавки элемента, ед. изм.

Полученное значение коэффициента контроля K_k сопоставляют с нормативным значением оперативного контроля точности K , которое определяют по формуле (2):

$$K = \sqrt{\Delta_{л,\bar{X}'}^2 + \Delta_{л,\bar{X}}^2}, \quad (2)$$

где $\Delta_{л,\bar{X}'}^2$ ($\Delta_{л,\bar{X}}^2$) - показатели погрешности результатов анализа пробы без добавки и с добавкой соответственно (в соответствии с требованиями методики испытаний).

Качество контрольной процедуры считают удовлетворительным, если выполняется условие (3):

$$|K_k| \leq K, \quad (3)$$

Для применения метода добавок пробы; необходимо соблюдать ряд ограничений:

- поскольку контрольными образцами выступают исходная проба анализируемого объекта и эта же проба после внесения добавки, дозирование добавки должно осуществляться непосредственно в навеску (аликвоту). Это обеспечивает прохождение обеими пробами — с добавкой и без неё — всех этапов анализа независимо друг от друга;

- концентрация определяемого элемента в пробе с добавкой не должна превышать верхнюю границу диапазона применения методики. Если такое превышение возможно, метод добавок следует использовать в сочетании с разбавлением

- для достоверного контроля текущей партии рабочих проб необходимо учитывать, что количество проб с внесённой добавкой определяется диапазоном контролируемых содержаний. В партию должно быть включено не менее двух таких проб — соответствующих нижней и верхней границам диапазона измерений;
- величина добавки должна составлять (50–150) % от содержания аналита в исходной пробе;
- согласно требованиям РМГ 76, величина вносимой добавки также определяется показателями точности применяемой методики испытаний (см. таблицу 1).

Таблица 1 – Рекомендуемые значения величины добавки, % отн., в зависимости от показателя точности методик испытаний

Показатель точности результатов анализа, интервальная оценка, δ_L , %	Значение добавки, % от содержания элемента в пробе, не менее
10	22
20	50
30	86
40	130
50	200

1. При значении показателя δ_L , превышающем установленный допустимый уровень, применение метода добавок не рекомендуется.

2. Если в рабочей пробе определяемого элемента отсутствует (на уровне предела обнаружения методики испытаний), то внесение добавки C_d , соответствующей диапазону применения методики, позволяет рассматривать пробу с добавкой как образец контроля (ОК) с аттестованным значением C_d .

3. Результатом контрольного измерения принимают среднее арифметическое значение параллельных определений (которые в данной ситуации выполняют функции контрольных определений), при условии что проведение параллельных измерений предусмотрено нормативным документом на методику анализа и они удовлетворяют требованиям контроля повторяемости.

Несмотря на кажущуюся простоту и доступность метода добавок как способа контроля точности результатов испытаний, многие лаборатории, применяя его неохотно по ряду причин:

– **Высокая трудоёмкость подготовительного этапа.** Необходимо иметь прослеживаемый источник добавки (чистые металлы или коммерческие стандартные образцы (СО) ионов, СО состава руд/металлов и др.), корректно рассчитать величину добавки и обеспечить её безупречное дозирование в навеску (аликвоту) пробы. Величина добавки по сути является опорным значением, а погрешностью её внесения принято пренебрегать, поэтому любое отклонение при дозировании может существенно исказить результат.

– **Необходимость предварительного знания содержания определяемого элемента.** Для расчёта добавки требуется иметь хотя бы ориентировочное значение концентрации аналита, которое в ряде случаев либо неизвестно, либо может сильно варьировать внутри сменной партии проб, в которую планируется включить метод

добавок. На практике часто применяют следующий подход: в качестве объекта контроля выбирают ранее проанализированную пробу с известным содержанием, рассчитывают для неё величину добавки и включают в текущую партию пробу с добавкой и без неё. Однако это сокращает число рабочих проб в сменной партии минимум на два образца, снижая её производительность.

Расчёт величины добавки нередко вызывает затруднения, в связи с чем была разработана специальная методичка с примерами для различных типов проб, методик испытаний и способов выражения концентрации (Приложение А).

– **Риск выхода результата за пределы области применения методики.** Если проба с добавкой выходит за диапазон действия методики, приходится использовать метод добавок совместно с разбавлением, что увеличивает объём работ и затраты времени;

– **Сложность обработки результатов контроля.** Процедура расчётов достаточно трудоёмкая, поэтому на практике используют специализированные журналы в формате Excel с заранее настроенными формулами, требующие тщательной разработки. Применение контрольных карт Шухарта позволяет оперативно отслеживать возникающие тренды, особенно при наличии автоматизированной лабораторной информационной системы (ЛИМС);

– **Возможные химические взаимодействия.** При наличии реакций между компонентами матрицы и вносимой добавкой результаты анализа могут искажаться, причём выявить такие эффекты удаётся не всегда и не сразу. Это существенно ограничивает возможности применения метода для некоторых систем;

– **Непригодность для анализа форм элементов.** Метод нельзя использовать при определении конкретных форм элементов (например, серы сульфидной, меди окисленной, свинца ярозитного и др.), поскольку добавка не может быть внесена в требуемой форме;

– **Ограниченная применимость для**

мультиэлементных методик. Метод практически не подходит для многокомпонентных анализов из-за различий в содержаниях элементов и отсутствия возможности вводить добавку из мультиэлементного СО ионов.

Хотя метод добавок является высокоэффективным и в ряде ситуаций – единственно возможным, особенно при отсутствии стандартных образцов, его регулярное применение в крупных лабораториях требует серьезной подготовки: разработки инструкций, обеспечения метрологически прослеживаемых источников добавок, построения удобной схемы расчётов и обучения персонала. Перечисленные сложности часто приводят к тому, что лаборатории упрощают схемы контроля, сокращая число элементов контроля в сменной партии, либо отдают предпочтение методу варьированной навески.

Заключение:

Метод добавок представляет собой эффективный инструмент контроля точности результатов испытаний. Его применение позволяет повысить достоверность измерений, выявить систематические погрешности и снизить влияние матрицы на результаты анализа. При корректной реализации метод добавок обеспечивает высокий уровень метрологической надёжности, особенно в случаях отсутствия стандартных образцов или их несоответствия составу анализируемого объекта.

Литературы

1. Научная электронная библиотека : монографии, изданные в издательстве Российской академии наук : электронный ресурс. — URL: <https://www.elibrary.ru> (дата обращения: ____). — Текст : электронный.

2. Дорогова, В. Б. Методы фотометрического анализа в санитарно-

гигиенических исследованиях / В. Б. Дорогова, Л. П. Игнатьева. — М.: Академия естествознания, 2013. — Текст : непосредственный.

3. Соколовский, А. Е. Физико-химические методы анализа : учеб. пособие / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион. — Минск : Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», 2007. — Текст : непосредственный.

4. Ткач, Д. П. Аналитическая химия : учеб. пособие / Д. П. Ткач ; под ред. С. В. Усовой. — 2022. — Текст : непосредственный. *(при наличии места издания и издательства их следует указать)*

5. Зенкевич, И. Г. Особенности метода стандартной добавки для количественного определения аналитов в сложных матрицах, обладающих сорбционными свойствами / И. Г. Зенкевич, Т. Е. Морозова. — СПб., 2010. — Текст : непосредственный.

References

1. Scientific Electronic Library: Monographs Published by the Russian Academy of Sciences Publishing House [Electronic resource]. Available at: <https://elibrary.ru> (accessed 2025).

2. Dorogova, V. B., Ignatieva, L. P. Methods of Photometric Analysis in Sanitary and Hygienic Studies. Moscow: Academy of Natural Sciences, 2013.

3. Sokolovsky, A. E., Radion, E. V. Physicochemical Methods of Analysis. Minsk: Belarusian State Technological University, 2007.

4. Tkach, D. P. Analytical Chemistry. Moscow, 2022.

5. Zenkevich, I. G., Morozova, T. E. Specific Features of the Standard Addition Method for Quantitative Determination of Analytes in Complex Matrices with Sorption Properties. Saint Petersburg, 2010.

Приложение А

№ п/п	Входные данные (с примером)	Метод испытаний	Расчетная формула (с примером)	Расчет величины добавки (с примером)
ДИСПЕРСНЫЕ ПРОБЫ				
1	Содержание: 2 % Навеска: 0,5000 г $V_1: 100 \text{ см}^3$ $V_2: 250 \text{ см}^3$ Аликвота: 5 см^3	Атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой	$X \% = \frac{C, \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3} \cdot V_1, \text{см}^3 \cdot V_2, \text{см}^3 \cdot 100 \%}{\text{нав.}, \text{г} \cdot 1000 \cdot 1000 \cdot al, \text{см}^3}$	<p>Пусть требуемая добавка составляет 7 мг/дм^3, а исходная концентрация аналита $C = 5 \text{ мг/дм}^3$. Объем типового раствора для внесения добавки рассчитывается по формуле:</p> $V = \frac{C_{\text{добавки}} \cdot V_{\text{пробы}}}{C_{\text{типового раствора}}}$ <p>Если разбавления типового раствора не производилось, формула принимает вид:</p> $V = \frac{7 \cdot V_{\text{пробы}}}{C_{\text{типового раствора}}}$ <p>Примеры расчёта:</p> <ol style="list-style-type: none"> При использовании типового раствора с концентрацией 1000 мг/дм^3: $V = \frac{7 \cdot 250}{1000} = 1,75 \text{ см}^3$ <p>Можно округлить до 2 см^3 и пересчитать величину добавки. Такой объем раствора добавляется к навеске пробы массой $0,5000 \text{ г}$.</p> При использовании типового раствора с концентрацией 100 мг/дм^3: $V = \frac{7 \cdot 250}{100} = 17,5 \text{ см}^3$

				<p>Можно округлить до 20 см³ и пересчитать величину добавки. Такой объём раствора также добавляется к навеске пробы массой 0,5000 г.</p>
2	<p>Содержание: 120 мг⁻¹ Навеска: 10,00 г V₁: 100 см³ V₂: 50 см³ Аликвота: 5 см³</p>	<p>Экстракционно-атомно-абсорбционный анализ золота, пробирно-атомно-абсорбционный, пробирно-атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой</p>	$X \text{ мг}^{-1} = \frac{C, \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3} \cdot V_1, \text{см}^3 \cdot V_2, \text{см}^3}{\text{нав.}, \text{г} \cdot al, \text{см}^3}$	<p>Пусть исходная концентрация аналита $C = 1,2 \text{ мг/дм}^3$, а требуемая добавка составляет 1 мг/дм^3. Объём типового раствора для внесения добавки рассчитывается по формуле:</p> $V = \frac{C_{\text{добавки}} \cdot V_{\text{пробы}}}{C_{\text{типового раствора}}}$ <p>Если разбавления типового раствора не производилось, формула упрощается до:</p> $V = \frac{1 \cdot V_{\text{пробы}}}{C_{\text{типового раствора}}}$ <p>Примеры расчёта:</p> <ol style="list-style-type: none"> При использовании типового раствора с концентрацией 100 мг/дм^3: $V = \frac{1 \cdot 50}{100} = 0,5 \text{ см}^3$ <p>Таким образом, $0,5 \text{ см}^3$ типового раствора добавляется к навеске пробы массой $10,00 \text{ г}$.</p> <ol style="list-style-type: none"> При использовании типового раствора с концентрацией 10 мг/дм^3: $V = \frac{1 \cdot 50}{10} = 5 \text{ см}^3$ <p>В этом случае в пробу массой $10,00 \text{ г}$ добавляется 5 см^3 типового раствора.</p>
3	<p>Содержание: 18 % Навеска: 0,5000 г</p>	<p>Титриметрия, гравиметрия</p>	$X \% = \frac{V_{\text{см}^3} \cdot T, \text{г/см}^3 \cdot 100 \%}{\text{нав.}, \text{г}}$ <p>(титриметрия)</p>	<p>Так как содержание определяемого элемента выражено в процентах, можно рассчитать его массу в навеске пробы:</p> <p>Если в 100 г пробы содержится 18 г аналита, то в $0,5000 \text{ г}$ пробы его масса составит:</p> $X = \frac{18 \cdot 0,5000}{100} = 0,09 \text{ г}$

			$X \% = \frac{(m_{\text{осадка, Г}} - m_{\text{хол., Г}}) \cdot k}{m_{\text{нав., Г}} \cdot 100 \%}$ <p>(гравиметрия)</p>	<p>Для введения добавки можно использовать два подхода:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Введение металлической добавки: Например, 0,1 г металлической меди добавляется непосредственно к навеске пробы массой 0,5000 г. 2. Введение добавки из градуированного стандартного образца (ГСО) ионов: Необходимо подобрать концентрацию типового раствора. <ul style="list-style-type: none"> • Если использовать раствор с концентрацией 1000 мг/дм³: 1000 мг аналита содержится в 1000 см³ ⇒ 90 мг аналита содержится в X см³ X = 90 см³ <p>Такой вариант не очень удобен из-за большого объёма жидкости и неэкономного расхода ГСО.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Если использовать раствор с концентрацией 10000 мг/дм³: 10000 мг аналита содержится в 1000 см³ ⇒ 90 мг аналита содержится в X см³ X = 9 см³ <p>Этот вариант более рационален, так как требует меньшего объёма раствора и экономнее в использовании стандартного образца.</p>
4	<p>Содержание: 5 млн⁻¹ Навеска: 30,00 г</p>	<p>Пробирно-гравиметрический</p>	$X \text{ млн}^{-1} = \frac{m_{\text{корточки, Г}} \cdot 1000}{m_{\text{нав., Г}}}$	<p>Так как содержание золота обычно выражается в г/т (миллионных долях), можно рассчитать массу золота в пробе: Если в 1 000 000 г пробы содержится 5 г золота, то в 30,00 г пробы его масса составит:</p> $X = \frac{5 \cdot 30,00}{1\,000\,000} = 0,00015 \text{ г} = 0,15 \text{ мг}$ <p>Пример внесения добавки 0,15 мг золота:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Металлическое золото: Отмерить 0,15 мг золота практически невозможно. 2. Использование градуированного стандартного

				<p>образца (ГСО) ионов золота: Необходимо подобрать концентрацию типового раствора:</p> <ul style="list-style-type: none"> При концентрации типового раствора 10 мг/дм³: 10 мг золота содержится в 1000 см³ ⇒ 0,15 мг золота содержится в X см³ $X = \frac{0,15 \cdot 1000}{10} = 15 \text{ см}^3$ <p>Этот вариант неудобен из-за большого объёма жидкости и неэкономного расхода ГСО.</p> <ul style="list-style-type: none"> При концентрации типового раствора 100 мг/дм³: $X = \frac{0,15 \cdot 1000}{100} = 1,5 \text{ см}^3$ <p>Этот вариант более рационален, так как требует меньшего объёма раствора и экономнее в использовании стандартного образца.</p>
ПРОБЫ РАСТВОРОВ				
5	<p>Содержание: 0,2 г/дм³ Аликвота 1:5 см³ V: 100 см³ Аликвота 2:2 см³</p>	<p>Атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой</p>	$X \text{ г/дм}^3 = \frac{C, \text{ мкг} \cdot V, \text{ см}^3}{a l_1, \text{ см}^3 \cdot a l_2, \text{ см}^3 \cdot 1000}$	<p>Пусть требуемая добавка составляет 20 мкг = 0,02 мг, которую необходимо внести в 2 см³ пробы. Для подбора объёма типового раствора используем формулу:</p> $V = \frac{C_{\text{добавки}} \cdot V_{\text{пробы}}}{C_{\text{типового раствора}}}$ <p>Примеры расчёта:</p> <ol style="list-style-type: none"> Типовой раствор с концентрацией 100 мг/дм³: 100 мг аналита содержится в 1000 см³ ⇒ 0,02 мг аналита содержится в X см³ $X = \frac{0,02 \cdot 1000}{100} = 0,2 \text{ см}^3$ <p>Такой объём раствора слишком мал для точного дозирования и считается неудобным.</p> <ol style="list-style-type: none"> Типовой раствор с концентрацией 10 мг/дм³:

				$X = \frac{0,02 \cdot 1000}{10} = 2 \text{ см}^3$ <p>Этот вариант более удобен и рационален, так как позволяет точно добавить необходимое количество аналита.</p>
6	<p>Содержание: 25 г/дм³ Аликвота 1: 5 см³ Аликвота 2: 10 см³ V₁: 100 см³ V₂: 250 см³</p>	<p>Атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой</p>	$X \text{ г/дм}^3 = \frac{C, \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3} \cdot V_1, \text{см}^3 \cdot V_2, \text{см}^3}{a l_1, \text{см}^3 \cdot a l_2, \text{см}^3 \cdot 1000}$	<p>Пусть исходная концентрация аналита $C = 50 \text{ мг/дм}^3$, а требуемая добавка составляет 60 мг/дм^3. Объем типового раствора для внесения добавки рассчитывается по формуле:</p> $V = \frac{C_{\text{добавки}} \cdot V_{\text{пробы}}}{C_{\text{типового раствора}}}$ <p>Примеры расчёта:</p> <ol style="list-style-type: none"> Типовой раствор с концентрацией 1000 мг/дм^3: $V = \frac{60 \cdot 250}{1000} = 15 \text{ см}^3$ Типовой раствор с концентрацией 10000 мг/дм^3: $V = \frac{60 \cdot 250}{10000} = 1,5 \text{ см}^3$ <p>Таким образом, 15 см^3 типового раствора с концентрацией 1000 мг/дм^3 добавляется к аликвоте пробы.</p> <p>В этом случае $1,5 \text{ см}^3$ типового раствора с концентрацией 10000 мг/дм^3 добавляется к аликвоте пробы.</p>
7	<p>Прямое чтение из раствора: Если проводится прямое измерение концентрации аналита в растворе:</p> <ol style="list-style-type: none"> Разбавление пробы: <ul style="list-style-type: none"> - Раствор пробы следует разбавить в два раза (1:2), чтобы концентрация находилась в диапазоне работы прибора или методики. - Это позволяет избежать перегрузки детектора и обеспечивает точное измерение. Дальнейшие действия: <ul style="list-style-type: none"> - После разбавления необходимо следовать указанным процедурам контроля, приведённым в пунктах 5 или 6 таблицы (например, расчёт добавки или объёма типового раствора), так как все алгоритмы контроля построены на конечной концентрации аналита в аликвоте. <p>Примечание: разбавление учитывается при последующих расчётах концентрации и объёма добавки, чтобы корректно скорректировать результат на исходное содержание аналита в пробе.</p>			

СТАНДАРТТЫ ҚОСПАЛАУ ӘДІСІ**О.А. Коломина^{1*}, Т.Н. Козлянская²**¹"Альфа-Лаб", Алматы, Қазақстан²"Қазақстан стандарттау және метрология институты" РМК, Өскемен, Қазақстан**Аңдатпа**

Мақалада стандартты қоспалау әдісі аналитикалық зертханалардағы зерттеу нәтижелерінің сапасын қамтамасыз етудің негізгі құралы ретінде қарастырылады. Негізгі назар алынған деректердің дәлдігі мен сенімділігіне аударылады, бұл клиентке бағдарланған зертханалар үшін маңызды талап болып табылады. Нәтижелердің сенімділігі ішкі сапа бақылау процедуралары арқылы расталатынына байланысты, стандартты қоспалау әдісі оларды тексерудің тиімді және жылдам тәсілі болып табылады. Мақалада әдісті жүзеге асырудың әртүрлі тәсілдері қарастырылады: бірнеше қоспаларды бір үлгіге қатарынан енгізу немесе, артықшылық берілетін, бірнеше үлгілерді параллель қоспалармен талдау арқылы.

Түйін сөздер: сандық талдау, стандартты қоспалау әдісі, нәтижелерді талдау.

STANDARD ADDITIVE METHOD**O.A. Kolomina^{1,*}, T.N. Kozlyanskaya²**¹Alfa-Lab LLP Almaty, Kazakhstan²RSE "Kazakhstan Institute of Standardization and Metrology", Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan**Abstract**

The article examines the standard addition method as a key tool for ensuring the quality of analytical results in laboratories. The focus is on the accuracy and reliability of the data, which are critical requirements for client-oriented laboratories. Since the validation of results is achieved through internal quality control procedures, the standard addition method serves as an effective and efficient approach for verification. The paper discusses different implementation strategies: through successive additions to a single sample or, preferably, by analyzing multiple samples with parallel additions.

Keywords: quantitative analysis, standard addition method, results interpretate.