ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 59177— 2020

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Определение содержания общей ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии в «холодном паре»

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2020

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 179 «Топливо твердое минеральное»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17 ноября 2020 г. № 1104-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к стандарту АСТМ Д6414-14 «Стандартный метод определения общей ртути в углях и продуктах сжигания угля методом атомной абсорбции в холодном паре растворов полученных путем кислотной экстракции или влажного окисления» (ASTM D6414-14 «Standard Test Methods for Total Mercury in Coal and Coal Combustion Residues by Acid Extraction or Wet Oxidation/Cold Vapor Atomic Absorption», MOD) путем включения дополнительных положений, фраз, слов, ссылок для учета потребностей национальной экономики и/или особенностей национальной стандартизации, выделенных в тексте курсивом.

Сведения о соответствии ссылочных национальных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном стандарте, приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, оформление, 2020

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Определение содержания общей ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии в «холодном паре»

Solid mineral fuels. Determination of total mercury by cold vapor atomic absorption method

Дата введения — 2021—04—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает определение массовой доли общей ртути с использованием метода беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии в «холодном паре» растворов, полученных путем кислотной экстракции или влажного окисления твердых проб. Стандарт распространяется на лигнит, каменные и бурые угли, антрацит, кокс, брикеты, отходы добычи и обогащения углей, а также на твердые остатки сжигания углей и материалы на их основе (далее — топливо, твердое минеральное топливо).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ OIML R 76-1 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 5230 Реактивы. Ртути окись желтая. Технические условия

ГОСТ 9815 Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод отбора пластовых проб

ГОСТ 10742 Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний

ГОСТ 11125 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14261 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14262 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 17070 Угли. Термины и определения

ГОСТ 17321 Уголь. Обогащение. Термины и определения

ГОСТ 27313 Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа на различные состояния топлива

ГОСТ 27589 Кокс. Метод определения влаги в аналитической пробе

ГОСТ 29227 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 33503 (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007) Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе

ГОСТ 33654—2015 Угли бурые, каменные и антрацит. Общие требования к методам анализа

ГОСТ Р 52501 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ Р ИСО 5725-6 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р ИСО 13909-6 Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 6. Кокс. Подготовка проб для испытаний

ГОСТ Р ИСО 18283 Уголь каменный и кокс. Ручной отбор проб

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по *ГОСТ 17070, ГОСТ 17321*.

4 Сущность метода

4.1 Метод А

Анализируемую пробу, содержащую ртуть, переводят в раствор путем ее нагревания при заданной температуре в смеси азотной и соляной кислот. Полученный таким образом раствор переносят в систему, в которой ртуть восстанавливают до элементарного состояния. Образующиеся пары ртути анализируют методом беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии в «холодном паре».

4.2 Метод Б

Анализируемую пробу, содержащую ртуть, переводят в раствор смесью азотной и соляной кислот в присутствии оксида ванадия (V_2O_5). Полученный таким образом раствор переносят в систему, в которой ртуть восстанавливают до элементарного состояния. Образующиеся пары ртути анализируют методом беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии в «холодном паре».

5 Подготовка пробы

Отбор проб осуществляют по *ГОСТ 10742, ГОСТ Р ИСО 13909-6. ГОСТ 9815, ГОСТ Р ИСО 18283.* Подготовку аналитической пробы проводят по *ГОСТ 10742, ГОСТ Р ИСО 13909-6, ГОСТ Р ИСО 18283.* Аналитическая проба должна быть измельчена до прохождения через сито с размером отверстий 212 мкм. *Допускается использовать пробу, проходящую через сито с размером отверстий 200 мкм. Проба должна находиться в воздушно-сухом состоянии, которое характеризуется установлением равновесия между влажностью пробы и влажностью окружающей атмосферы. Для достижения воздушно-сухого состояния аналитическую пробу раскладывают тонким слоем и выдерживают на воздухе при комнатной температуре в течение 1 ч. До начала определения аналитическую пробу тщательно перемешивают не менее 1 мин. Одновременно с пробой для определения содержания ртути отбирают пробу для определения содержания влаги. Определение содержания влаги в аналитической пробе проводят в соответствии с ГОСТ 33503 и ГОСТ 27589. Определение содержания влаги в брикетах, в пробах отходов добычи и обогащения углей, в твердых остатках сжигания углей, а также в материалах на их основе, измельченных до размера менее 212 (200) мкм и доведенных до воздушно-сухого состояния, проводят высушиванием навески пробы отходов в сушильном шкафу в воздушной среде при температуре от 105 °С до 110 °С до постоянной массы. Массовую долю влаги в пробе рассчитывают по потере массы навески и выражают в процентах.*

Отбор и подготовку проб допускается проводить в соответствии с иными нормативными и (или) техническими документами, действующими на предприятии.

6 Метод А. Определение содержания ртути с использованием кислотной экстракции

6.1 Оборудование

6.1.1 Весы лабораторные по *ГОСТ OIML R 76-1* с ценой деления шкалы 0,1 мг.

6.1.2 Беспламенный атомно-абсорбционный спектрометр, укомплектованный модулем генерации «холодного пара» (далее — прибор).

6.1.3 Пробирки для разложения проб вместимостью 100—250 $см^3$, укомплектованные уплотнительным кольцом и крышкой с резьбой. Материал пробирки должен быть устойчив в водной среде при температурах, указанных в 6.3.1.3. Допускается использование пробирок из поликарбоната и полиэтилена низкого давления, либо из других термически и химически устойчивых материалов, соответствующих условиям проведения испытаний. Перед каждым испытанием пробирка и крышка должны быть промыты раствором соляной кислоты концентрацией 1:1 (6.2.9) и высушены. Цилиндры стеклянные 1-5-2, 1-10-2, 1-50-2 по ГОСТ 1770 или из полипропилена, имеющие аналогичные параметры.

6.1.4 Нагревательное устройство. Водяная баня, способная обеспечить температуру нагрева 80 °С.

6.1.5 Шприц вместимостью 20 $см^3$ и насадка к нему с тефлоновым фильтром с размерами пор *не более 1 мкм.*

6.1.6 Пипетки градуированные 2-1-2-1, 2-1-2-2, 2-1-2-5 и 2-1-2-10 по ГОСТ 29227.

6.1.7 Цилиндры стеклянные 1-50-2, 1-100-2, 1-250-2 по ГОСТ 1770 или из полипропилена, имеющие аналогичные параметры.

6.1.8 Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-500-2, 2-1000-2 или 2а-50-2, 2а-100-2, 2а-500-2, 2а-1000-2 по ГОСТ 1770.

6.1.9 Дозаторы пипеточные одноканальные переменного объема с относительной погрешностью дозирования не более 3 %.

6.2 Реактивы

6.2.1 Используемые реактивы должны соответствовать квалификации «химически чистые». Допускается использовать реактивы другой квалификации, если предварительно установлено, что они имеют достаточно высокую чистоту и их использование обеспечивает проведение измерений без снижения точности результатов.

6.2.2 Для работы используют кислоты, содержащие следовые количества микроэлементов. Допускается использование кислот после перегонки.

6.2.3 Для работы используют *воду 2-й степени чистоты по ГОСТ Р 52501 (далее — вода).*

6.2.4 Основной раствор ртути с концентрацией 1000 мкг/$см^3$ получают путем растворения 1,0800 г оксида ртути (HgO) *квалификации ч.д.а. по ГОСТ 5230* в минимальном объеме соляной кислоты по *6.2.8* и разбавления полученного раствора водой до метки в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ (6.1.8). В качестве альтернативы допускается использовать стандартный образец утвержденного типа состава раствора ионов ртути (номинальное значение массовой концентрации 1 г/$дм^3$, погрешность ±1,0 %).

6.2.5 Рабочий раствор ртути (100 нг/$см^3$): 5 $см^3$ основного раствора помещают в мерную колбу (6.1.8) на 500 $см^3$ и доводят до метки водой. Затем отбирают из полученного раствора аликвоту объемом 10 $см^3$, помещают ее в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят до метки водой. *Срок хранения раствора в холодильнике — 6 мес.*

6.2.6 Азотная кислота *по ГОСТ 11125*, концентрированная с плотностью 1,4 г/$см^3$.

6.2.7 Соляная кислота *по ГОСТ 14261*, концентрированная с плотностью *1,174—1,185* г/$см^3$.

6.2.8 Соляная кислота, раствор с массовой долей 10 %. По таблице А.1, приложение А, находят содержание соляной кислоты в используемой концентрированной кислоте в % вес. в соответствии с ее плотностью. Количество, концентрированной соляной кислоты Р, г, необходимое для приготовления 100 г 10 %-ного раствора соляной кислоты, рассчитывают по формуле

$$P = \frac{C_1 \cdot 100}{C_2}, \qquad (1)$$

где C_1 — концентрация концентрированной соляной кислоты в соответствии с ее плотностью по приложению А;

C_2 — концентрация разбавленного раствора соляной кислоты (10 %).

Массу воды, добавленной к количеству Р концентрированной соляной кислоты при приготовлении 100 г 10 %-ного, составит (100 – Р) г (или объем в см^3). Для удобства можно пересчитать массу концентрированной кислоты, необходимой для приготовления 100 г 10 % соляной кислоты, в объем (V) в см^3 по формуле

$$V = \frac{P}{\rho}, \qquad (2)$$

где ρ — плотность концентрированной соляной кислоты.

6.2.9 Кислота соляная, раствор 1:1 (по объему): 50 см^3 соляной кислоты разбавляют водой до 100 см^3.

6.2.10 Раствор натрия хлористого и сульфата гидроксиламина готовят путем растворения 12 ± 0,01 г хлористого натрия и 12 ± 0,01 г сульфата гидроксиламина в 100 см^3 воды.

6.2.11 Раствор перманганата калия: растворяют 5 г перманганата калия в 100 см^3 воды.

6.2.12 Раствор хлорида олова (100 г/дм^3): растворяют 100 г дигитрата хлористого олова ($SnCl2 \cdot 2H_2O$) в 100 см^3 концентрированной соляной кислоты и осторожно разбавляют водой в мерной колбе до объема 1000 см^3. Приготовленный раствор устойчив в течение приблизительно одной недели при условии его хранения в холодильнике.

6.3 Проведение испытаний

6.3.1 Подготовка раствора А (стадия экстракции)

6.3.1.1 Навеску пробы массой приблизительно 1 г (W_s), взвешенную на весах (6.1.1) с точностью до 0,0001 г, помещают в пробирку (6.1.3), предназначенную для разложения пробы.

6.3.1.2 Последовательно добавляют в пробирку 2 см^3 концентрированной азотной кислоты (6.2.6) и 6 см^3 концентрированной соляной кислоты (6.2.7), а затем закрывают сосуд крышкой.

6.3.1.3 Помещают закрытую пробирку с содержимым в водяную баню (6.1.4), предварительно нагретую до 80 °С, и выдерживают при этой температуре 1 ч. Закрепляют пробирку в бане таким образом, чтобы все ее содержимое находилось ниже уровня воды.

6.3.1.4 После окончания нагревания вынимают пробирку из бани, после чего пробирку охлаждают до комнатной температуры. Снимают крышку с пробирки очень осторожно, так как ее содержимое находится под давлением.

6.3.1.5 Добавляют в пробирку 36,5 см^3 воды (6.2.3) и смешивают ее с содержимым пробирки.

6.3.1.6 Добавляют к содержимому в пробирке 5 см^3 раствора перманганата калия по *6.2.11*. Полученную смесь выдерживают в течение 10 мин.

6.3.1.7 При помощи пипеток (6.1.6) добавляют в пробирку 0,5 см^3 раствора сульфата гидроксиламина и хлорида натрия по 6.2.10, перемешивают полученную смесь. Если розовый цвет сохраняется более чем 1 мин, добавляют дополнительно 0,5 см^3 раствора сульфата гидроксиламина и хлорида натрия и перемешивают содержимое. Необходимо зафиксировать полученный в результате процедур по 6.3.1.1—6.3.1.7 общий объем раствора, так как его значение (*V*) будет учитываться в окончательных расчетах.

6.3.2 Подготовка холостого раствора

Холостой раствор подготавливают в соответствии с процедурами, описанными в 6.3.1, но без навески испытуемого образца.

6.4 Атомно-абсорбционный анализ

6.4.1 Измерения содержания ртути в растворах проводят в соответствии с инструкцией к прибору (6.1.2).

6.4.2 Градуировка прибора

6.4.2.1 Для градуировки прибора готовят по 50 $см^3$ растворов с концентрациями ртути 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 и 10,0 $нг/см^3$. Растворы готовят последовательным разбавлением рабочего раствора ртути (100 $нг/см^3$) (6.2.5) 10 %-ной соляной кислотой (6.2.8) в мерных колбах (6.1.8).

6.4.2.2 Добавляют с использованием дозатора (6.1.9) или автосемплера определенный объем ($V_{кал}$) градуировочного раствора в систему, предназначенную для восстановления ртути.

6.4.2.3 Добавляют в систему, предназначенную для восстановления ртути, при помощи дозаторов либо с использованием автосемплера достаточное для полного восстановления ртути в градуировочных растворах количество раствора хлорида олова (6.2.12).

6.4.2.4 Определяют поглощение (A_c) для каждого градуировочного раствора. Для каждого градуировочного раствора проводят *несколько параллельных определений.*

6.4.2.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по 12.1.

6.4.3 Анализ раствора А

6.4.3.1 Отбирают шприцем (6.1.5) раствор А.

6.4.3.2 Вставляют в шприц насадку *с фильтром и выпускают через него раствор в промежуточную емкость.*

6.4.3.3 Отфильтрованный *по 6.4.3.2* раствор вносят с использованием дозатора или автосемплера в систему восстановления ртути в количестве, соответствующем $V_{кал}$ при анализе градуировочных растворов по 6.4.2.2.

Примечание — *Вместо фильтрации раствора через насадку с фильтром* для отделения твердых частиц из анализируемых растворов можно использовать лабораторные центрифуги.

6.4.3.4 Добавляют в систему, предназначенную для восстановления ртути, при помощи дозаторов либо с использованием автосемплера достаточное для полного восстановления ртути в анализируемом растворе количество раствора хлорида олова. Определяют поглощение (A_S) для анализируемых растворов.

6.4.3.5 Если величина поглощения анализируемого раствора соответствует концентрации большей, чем максимальное значение содержания ртути в градуировочных растворах, анализируемый раствор разбавляют 10 %-ной соляной кислотой до тех пор, пока *содержание в анализируемом растворе ртути не будет находиться в середине диапазона измерений.* Определяют фактор разбавления (DF) и повторяют процедуру анализа *несколько раз.*

6.4.4 Анализ холостого раствора

Определяют поглощение (A_b) холостого раствора в соответствии с процедурой, описанной в 6.4.3.

7 Метод Б. Определение ртути с использованием влажного окисления

7.1 Оборудование

7.1.1 Весы лабораторные по 6.1.1.

7.1.2 Беспламенный атомно-абсорбционный спектрометр, укомплектованный модулем генерации «холодного пара» (далее — прибор).

7.1.3 Пробирки для разложения — одноразовые стеклянные пробирки с *ориентировочными* размерами. диаметр 16 мм и высота 150 мм. *Пробирки должны быть изготовлены из термически и химически стойкого стекла, и быть пригодными для центрифугирования. Перед использованием пробирки следует отградуировать на объем 15 $см^3$. Для этого помещают пробирку на весы, наливают в нее 15 г воды и делают отметку на внешней стороне пробирки по нижнему мениску жидкости.*

7.1.4 Нагревательное устройство — алюминиевый блок с 18-миллиметровыми отверстиями для размещения одноразовых пробирок. Блок должен обеспечивать достижение и поддержание температуры 150 °С *в режимах, указанных в 7.3.1.3.* Блок можно нагревать, помещая его на нагревательную пластину (поверхность), либо в состав блока могут входить внутренние нагревательные элементы.

7.2 Реактивы

7.2.1 Требования к используемым реактивам — *по 6.2.1.*

7.2.2 Требования к используемым кислотам — *по 6.2.2.*

7.2.3 Требования к используемой воде — *по 6.2.3.*

7.2.4 Основной раствор ртути концентрацией 1000 мкг/см^3 *по 6.2.4.*

7.2.5 Рабочий раствор ртути (100 нг/см^3) *по 6.2.5.*

7.2.6 Азотная кислота *по 6.2.6.*

7.2.7 Соляная кислота *по 6.2.7.*

7.2.8 Серная кислота *по ГОСТ 14262 плотностью 1,83* г/см^3.

7.2.9 Оксид ванадия (V_2O_5). Возможные примеси ртути удаляют путем обжига оксида ванадия при температуре не выше 690 °С (температура плавления оксида ванадия) в вытяжном шкафу. Пробу оксида ванадия помещают в фарфоровую чашку, обжиг проводят либо в муфельном шкафу, либо используют газовую горелку Фишера. Так как оксид ванадия является токсичным веществом, при работе с ним следует принимать меры предосторожности.

7.2.10 Раствор хлорида олова (100 г/дм^3) *по 6.2.12.*

7.2.11 Раствор бихромата натрия: растворяют 25 г $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ в 100 см^3 воды.

7.2.12 Раствор комплексного восстановителя готовят в химическом термостойком стакане. Растворяют 30 г хлорида гидроксиламина и 30 г хлорида натрия в 500 см^3 воды (7.2.3). Осторожно добавляют в раствор 100 см^3 концентрированной серной кислоты (7.2.8). После остывания раствора его количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 (6.1.8) и доводят водой до метки. Раствор тщательно перемешивают.

7.3 Проведение испытаний

7.3.1 Подготовка раствора Б

7.3.1.1 0,15 г пробы (W_s) взвешивают на весах (7.1.1) с точностью до 0,0001 г, помещают в пробирку, предназначенную для разложения пробы. Для разложения пробы используют одноразовые стеклянные пробирки, указанные в 7.1.3.

7.3.1.2 Добавляют в пробирку с пробой приблизительно 0,1 г оксида ванадия V_2O_5 (7.2.9), затем с помощью пипеток (6.1.6) приливают 3,5 см^3 концентрированной азотной кислоты (7.2.6) и 1,5 см^3 концентрированной серной кислоты (7.2.8). Содержимое пробирки тщательно взбалтывают. Помещают пробирку в алюминиевый нагревательный блок (7.1.4) и накрывают ее часовым или предметным стеклом.

7.3.1.3 Регулировка температурного режима блока должна обеспечить достижение конечной температуры нагрева 150 °С в течение не менее 4 ч. Затем выдерживают пробирки при этой температуре в течение 16 ч.

7.3.1.4 После окончания нагрева пробирки осторожно вынимают из блока, дают им остыть до комнатной температуры, а затем доводят водой (7.2.3) объем раствора до 15 см^3 (V). Пробирку закрывают плотной пробкой и перемешивают содержимое. Пробирку с содержимым центрифугируют в течение 5 мин со скоростью 1000 об/мин.

7.3.2 Холостой раствор готовят аналогично 7.3.1.1—7.3.1.4, но без испытуемой пробы.

7.4 Атомно-абсорбционный анализ

7.4.1 Измерения содержания ртути в растворах проводят в соответствии с инструкцией к прибору 7.1.2.

7.4.2 Градуировка прибора

7.4.2.1 Готовят градуировочные растворы концентрацией ртути 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 и 10 нг/см^3 путем смешивания аликвоты рабочего раствора по 7.2.5 с 115 см^3 концентрированной азотной кислоты, 50 см^3 концентрированной серной кислоты и 10 см^3 раствора бихромата натрия *по 7.2.11.* Полученные таким образом растворы доводят водой в мерной колбе (6.1.8) до объема 500 см^3. Срок хранения градуировочных растворов в холодильнике — 3 мес.

7.4.2.2 Готовят раствор для разбавления. Для этого смешивают 115 см^3 концентрированной азотной кислоты, 50 см^3 концентрированной серной кислоты и 10 см^3 раствора бихромата натрия по 7.2.11 и доводят водой полученный раствор до метки в мерной колбе объемом 500 см^3. Срок хранения раствора — 3 мес.

7.4.2.3 Добавляют определенный объем ($V_{кал}$), но не более 15 см^3, градуировочного раствора в систему, предназначенную для восстановления ртути.

7.4.2.4 Добавляют в систему, предназначенную для восстановления ртути, при помощи дозаторов либо с использованием автосемплера достаточное для полного восстановления ртути в градуировочных

растворах количество раствора комплексного восстановителя *по 7.2.12* и раствора хлорида олова *по 6.2.12*.

7.4.2.5 Фиксируют значение оптической плотности (A_c) для каждого градуировочного раствора. Для каждого градуировочного раствора проводят несколько параллельных определений.

7.4.2.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по 10.2.

7.5 Анализ раствора Б

7.5.1 Объем, эквивалентный $V_{кал}$, раствора Б вносят в систему, предназначенную для восстановления ртути.

7.5.2 Добавляют в систему, предназначенную для восстановления ртути, при помощи дозаторов либо с использованием автосемплера достаточное для полного восстановления ртути в растворе Б количество раствора комплексного восстановителя и раствора хлорида олова.

7.5.3 Определяют *поглощение* (A_s) *раствора*, полученного по 7.5.2.

7.5.4 Если величина поглощения анализируемого раствора соответствует концентрации, большей, чем максимальное значение содержания ртути в градуировочных растворах, анализируемый раствор разбавляют раствором для разбавления (*7.4.2.2*) до тех пор, *пока содержание в анализируемом растворе ртути не будет находиться в середине диапазона измерений*. Определяют фактор разбавления (*DF*) и повторяют процедуру анализа *несколько раз*.

7.5.5 Анализ холостого раствора. Определяют поглощение (A_b) холостого раствора в соответствии с 7.5.1—7.5.4.

8 Обработка результатов

8.1 Обработку результатов проводят для методов А и Б одинаково.

8.1.1 Пересчитывают массу анализируемой пробы на сухое состояние (W_s^d, г) *в соответствии с ГОСТ 27313*.

8.1.2 Построение градуировочной кривой. При построении градуировочной кривой откладывают на оси ординат величину «чистого» поглощения градуировочного раствора (A_{net}), которое рассчитывают по формуле (*3*), а на оси абсцисс — соответствующую концентрацию градуировочного раствора (С) в нг/см^3. Значение «чистого» поглощения A_{net} рассчитывают по формуле

$$A_{net} = A_c - A_b, \qquad (3)$$

где A_c — *поглощение* градуировочного раствора;

A_b — поглощение холостого раствора.

8.1.3 Массовую долю общей ртути в сухой пробе Hg^d, нг/г (ppb) рассчитывают по формуле

$$Hg^d = DF \cdot \frac{V}{W_s^d} \cdot C_s, \qquad (4)$$

где *DF* — фактор разбавления;

V — объем анализируемого раствора, см^3;

W_s^d — масса анализируемой пробы в пересчете на сухое состояние, г;

C_s — концентрация ртути в анализируемом растворе, определенная по калибровочному графику для значения поглощения анализируемого раствора, учитывающего поправку на поглощение холостого раствора согласно формуле (3), нг/см^3.

8.1.4 Для удобства представления результатов измерений, в зависимости от содержания ртути, могут быть использованы различные внесистемные единицы массовой доли. Коэффициенты пересчета для различных единиц массовой доли приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Коэффициенты пересчета различных единиц измерения содержания ртути

Исходные единицы измерений	Единицы измерений, в которые пересчитываются результаты			
	нг/г	г/т (мкг/г)	ppm (млн$^{-1}$)	ppb (млрд$^{-1}$)
нг/г	1	10^{-3}	10^{-3}	1
г/т (мкг/г)	10^{3}	1	1	10^{3}
ppm (млн$^{-1}$)	10^{3}	1	1	10^{3}
ppb (млрд$^{-1}$)	1	10^{-3}	10^{-3}	1

9 Прецизионность

9.1 Прецизионность метода характеризуется повторяемостью *r* и воспроизводимостью *R* полученных результатов. Расхождение результатов двух параллельных определений, проведенных в течение короткого промежутка времени в одной лаборатории одним и тем же исполнителем с использованием одной и той же аппаратуры на представительных навесках, отобранных от одной и той же аналитической пробы, не должно превышать предел повторяемости *r*, рассчитанный по формуле, указанной в таблице 2.

Расхождение результатов, каждый из которых представляет собой среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, проведенных в двух разных лабораториях на представительных порциях, отобранных от одной и той же лабораторной пробы, не должно превышать предел воспроизводимости *R*, рассчитанный по формуле, указанной в таблице 2.

Таблица 2 — Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов определения массовой доли общей ртути

Диапазон концентраций ртути в анализируемой пробе, мкг/г (ppm)	Предел повторяемости *r*, мкг/г	Предел воспроизводимости *R*, мкг/г
0,032 — 0,585	$0{,}012 + 0{,}11\bar{x}$, $\bar{x}$ — среднеарифметическое значение двух параллельных определений	$0{,}003 + 0{,}25\bar{y}$, $\bar{y}$ — среднее значение результатов, выполненных в двух разных лабораториях в условиях воспроизводимости

10 Контроль точности результатов измерений

10.1 Общие положения

Контроль точности результатов измерений предусматривает следующие виды контроля:

- *контроль стабильности градуировочной характеристики по 10.2;*
- *контроль погрешности результатов измерений по 10.3;*
- *контроль стабильности результатов измерений по 10.4.*

10.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале рабочего дня перед измерениями анализируемых образцов, а также периодически в течение рабочего дня (рекомендуемая периодичность контроля 2 ч). При накоплении данных, свидетельствующих о стабильности градуировочной характеристики, лаборатория может увеличить интервал между контрольными операциями.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят с использованием контрольного образца, который либо был использован при градуировке анализатора, либо имеет одинаковую матрицу со стандартными образцами, которые участвовали в градуировке, и соответствует диапазону градуировочной характеристики.

Вводимую массу ртути в контрольном растворе (m_0, нг) вычисляют по формуле

$$m_0 = C_к \cdot V_к, \qquad (6)$$

где $C_к$ — концентрация ртути в контрольном растворе,

$V_к$ — объем контрольного раствора, взятый для анализа.

Контрольный образец анализируют два раза в соответствии с 6.4.2.2—6.4.2.4 или 7.4.2.3—7.4.2.5. Используя рабочую градуировочную характеристику, вычисляют массу ртути для каждого ввода ($m_{к1}$ и $m_{к2}$, нг, соответственно).

Градуировочная характеристика признается стабильной, если для каждого полученного значения m_{ki}, (i = 1, 2) выполняется условие

$$|m_{ki} - m_0| \le 0{,}10 \cdot m_0, \qquad (7)$$

где m_0 — масса введенной ртути, нг;

m_{ki} — результат измерений массы ртути контрольного образца, нг, где i = 1, 2.

При невыполнении условия (7) хотя бы для одного из результатов контроль повторяют. В случае отрицательного результата устанавливают новую градуировочную характеристику.

10.3 Контроль погрешности результатов измерений

Контроль точности измерений проводят с использованием стандартных образцов состава объектов, анализируемых по настоящему стандарту. Желательно, чтобы матрица и состав образца максимально соответствовали составу анализируемых проб.

Образец для контроля анализируют в точном соответствии с установленной процедурой (по 6.3, 6.4 для метода А и по 7.3, 7.4 для метода Б), а затем обрабатывают результаты измерений, проверяют их приемлемость и устанавливают окончательный результат измерений $\overline{X}_к$, мкг/г, согласно разделу 9. Результаты контроля признают удовлетворительными при выполнении условия:

$$|\overline{X}_к - C_0| \le CD_{0,95}; \qquad (8)$$

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}, \qquad (9)$$

где $\overline{X}_к$ — результат измерений массовой доли общей ртути в образце для контроля, мкг/г,

C_0 — опорное (аттестованное) значение массовой доли ртути в образце для контроля, мкг/г;

R и r — значения, рассчитанные по таблице 2. При неудовлетворительных результатах контроля находят и устраняют их причины, после чего всю процедуру повторяют.

10.4 Контроль стабильности результатов измерений

Результаты измерений, полученные при контроле погрешности результатов измерений, могут быть использованы при реализации контроля стабильности результатов измерений массовой доли ртути.

Контроль стабильности результатов измерений рекомендуется проводить с использованием контрольных карт в соответствии с [1], ГОСТ Р ИСО 5725-6 или ГОСТ 33654—2015 (приложение Д).

Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений определяют по ГОСТ 33654—2015 (приложение Д) или регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

При неудовлетворительных результатах контроля выясняют причины этих отклонений и принимают меры по их устранению.

Приложение А
(обязательное)

Плотность и концентрация водных растворов соляной кислоты

Таблица А.1

Весовая доля HCl, % вес	Плотность раствора, г/см^3 (при температуре 20 °С)	Молярная концентрация, моль/дм^3
0,36	1,000	0,099
2	1,008	0,553
4	0,018	1,118
6	1,028	1,692
8	1,038	2,276
10	1,047	2,872
12	1,057	3,481
14	1,068	4,100
16	1,078	4,729
18	1,088	5,370
20	1,098	6,022
22	1,108	6,686
24	1,119	7,364
26	1,129	8,049
28	1,139	8,746
30	1,149	9,455
32	1,159	10,170
34	1,169	10,903
36	1,179	11,643
38	1,189	12,381

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных национальных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном стандарте

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного национального, межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002	IDT	ISO 5725-6:1994 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике»
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандарта: - IDT — идентичный стандарт.		

Библиография

[1] *РМГ 76—2014* *Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа*

УДК 662.62:543.632.495:006.86 ОКС 75.160.10

Ключевые слова: топливо твердое минеральное, ртуть, атомная абсорбция, холодный пар, метод испытания

Редактор *Л.В. Коретникова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 19.11.2020. Подписано в печать 14.12.2020. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1.86. Уч.-изд. л. 1.70.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru