Методика внесена в государственный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора

ФР.1.31.2004.01217

МУ 08-47/153
(по реестру метрологической службы ТПУ)

УГЛИ АКТИВНЫЕ (КАМЕННЫЕ, ДРЕВЕСНЫЕ, ИМПРЕГНИРОВАННЫЕ СЕРЕБРОМ). ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЕБРА

взамен МУ 08-47/096

gost.e-ecolog.ru

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"
АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№ 08-47/153

(взамен 08-47/096)

Методика выполнения измерений массовой концентрации серебра методом потенциометрического титрования, разработанная в Томском политехническом университете и ООО «ВНП Ф «ЮМХ» и регламентированная в МУ 08-47/153 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

УГЛИ АКТИВНЫЕ

(КАМЕННЫЕ, ДРЕВЕСНЫЕ, ИМПРЕГНИРОВАННЫЕ СЕРЕБРОМ).

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЕБРА

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования МВИ.

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

1 Диапазоны измерений, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ, %
СЕРЕБРО	От 150 до 1000 включ.	2	3	± 13

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование определяемого элемента	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r*	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), *R*
СЕРЕБРО	От 150 до 1000 включ.	$0,05 \cdot \overline{X}$	$0,08 \cdot \overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента.

$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях

3 Дата выдачи свидетельства 17 мая 2004 г

Метролог метрологической
службы ТПУ

_____ Н.П.Пикула
"17" мая 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ

_____ Е.Н.Рузаев
"___" _____ 2004 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Руководитель органа ГМС
Главный метролог
ФГУ «Томский ЦСМ»

_____ М.М.Чухланцева
"1" 04 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов
"30" _____ 2004 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко
"17" мая 2004 г.

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ВНЕДРЕНЧЕСКАЯ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА "ЮМХ"

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ

(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-03 от 24.12.01)

"УТВЕРЖДАЮ"

Проректор по НР ТПУ

_____ В.А.Власов

"__" _____ 2004 г.

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор ООО «ВНПФ «ЮМХ»

_____ Г.Б.Слепченко

" 17 " мая 2004 г.

МУ 08-47/153

(по реестру метрологической службы)

УГЛИ АКТИВНЫЕ (КАМЕННЫЕ, ДРЕВЕСНЫЕ, ИМПРЕГНИРОВАННЫЕ СЕРЕБРОМ). ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЕБРА

взамен МУ 08-47/096

"СОГЛАСОВАНО"
Метролог
метрологической службы ТПУ

_____ Н.П. Пикула
" 17 " мая 2004 г.

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08–47/153) устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации серебра при анализе проб активных углей, импрегнированных серебром на основе древесного (БАУ-А по ГОСТ 6217) или каменного углей (АГ-3 по ГОСТ 20404), применяемых при использовании бытовых фильтров для очистки и обеззараживания вод, а также катализаторов органического синтеза.

Методика устанавливает порядок определения массовой концентрации серебра в пробах углей методом потенциометрического титрования в диапазоне от 150 до 1000 мг/кг.

Мешающее влияние веществ матрицы пробы на определение серебра устраняется в процессе пробоподготовки.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563-96 Методики выполнения измерений

ГОСТ 12.1.004–91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.019–79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009–83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 1277-75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 2156-76 Реактивы. Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 3584-53 Сита молекулярные. Технические условия

ГОСТ 4212-76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4217-77 Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4232-74 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6217-74 Уголь активный древесный дробленый БАУ. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9736-91 Приборы электрические прямого преобразования для измерения неэлектрических величин. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 10484-78 Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия

ГОСТ 10652–73 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин–N, N, N`,N`–тетрауксусной кислоты 2–водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ 10742-78 Отбор проб углей. Технические условия

ГОСТ 11125-84 Реактивы. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 15150-69 Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды

ГОСТ 17792-72 Электрод сравнения хлоридсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда

ГОСТ 19908-90 Тигли, чашки, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

ГОСТ 20464-75 Уголь активный гранулированный АГ-3. Технические условия

ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 21400-75 Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28165-89 Приборы и аппараты лабораторные из стекла. Аквадистилляторы. Испарители. Установки ректификационные. Общие технические требования

ГОСТ 29225-91 (ИСО 1775-75) Посуда и оборудование фарфоровые лабораторные. Общие требования и методы испытаний

ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29228-91 (ИСО 835-2-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установ-

ленного времени ожидания

ГОСТ Р 8.563-96 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ Р 51301-99 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка).

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

3 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ

Методика анализа основана на проведении потенциометрического титрования подготовленного раствора пробы рабочим раствором иодида калия (рисунок 1).

Сущность метода потенциометрического титрования заключается в измерении потенциала индикаторного серебряного электрода (измеренного относительно электрода сравнения) в процессе титрования исследуемого раствора реагентом, быстро вступающим в необратимую реакцию с определяемым веществом. Точка эквивалентности определяется по резкому изменению потенциала в процессе титрования.

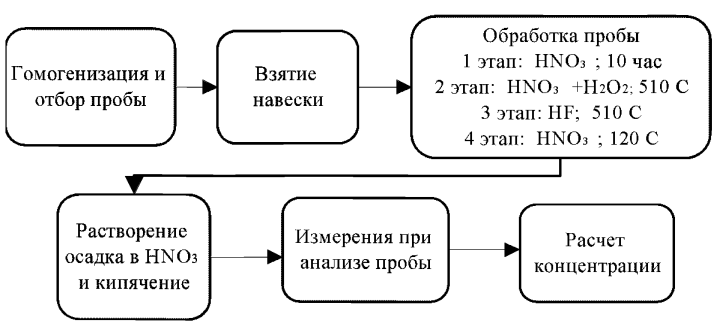


Рисунок 1. Основные этапы анализа проб угля на содержание серебра

4 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

4.1 Методика выполнения измерений массовых концентраций серебра в пробах углей методом потенциометрического титрования обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны измерений, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R\left(\overset{0}{\delta}\right)$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ, %
Серебро	От 150 до 1000 включ.	*2*	*3*	*13*

4.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1 Условия безопасного проведения работ

5.1.1 К работе с pH-метром или иономером, нагревательными приборами и химическими реактивами допускают персонал, изучивший инст-

рукцию по эксплуатации прибора, правила работы с химическими реактивами и химической посудой.

5.1.2 Прибор и мешалка в процессе эксплуатации должны быть надежно заземлены.

5.1.3 При выполнении аналитических измерений соблюдают требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.019.

5.1.4 Электробезопасность при работе с электроустановками - по ГОСТ 12.1.019.

5.1.5 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5.2 Требования к квалификации операторов

Выполнение измерений производятся лаборантом или химиком-аналитиком, владеющим техникой потенциометрического анализа и изучившим инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

6 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Метод отбора и хранения проб угля указан в нормативной документации для данного типа анализируемого угля (ГОСТ 10742).

Аналитическую пробу получают растиранием исходной средней лабораторной пробы в фарфоровой ступке и просеиванием через сита с размером пор 0,2 мм. Просеянную пробу 5 – 10 г хранят в герметично закрытых пакетах или в эксикаторах. Для анализа берут навески 0,05 – 0,10 г просеянной пробы, взвешенной на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

Используют две параллельных и одну резервную пробы.

7 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

7.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

7.1.1 Высокоомный pH-метр-милливольтметр типа pH-340, или pH-121, или другой модели, или иономер И-130 (И-120, И-115), или универсальный иономер ЭВ-74.

7.1.2 Индикаторный - серебряный электрод (по 9.3.1).

7.1.3 Электрод сравнения - хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М3 или другой подобного типа по ГОСТ 17792-72.

7.1.4 Весы лабораторные по ГОСТ 24104.

7.1.5 Дозаторы пипеточные емкостью 0,01 –1,00 $см^3$ (10 – 1000 мкл) типа П1 или другого типа.

7.1.6 Магнитная мешалка типа ММ4 (Польша) или другая подобного типа, стержень магнитной мешалки.

7.1.7 Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 2214919 или других марок.

7.1.8 Муфельная печь типа ПМ - 8 или МР -64 -02 15 по ГОСТ 9736;

- или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 ^{0}С до 600 ^{0}С с погрешностью ± 25 ^{o}С;

- или комплекс пробоподготовки "Темос-Экспресс" с диапазоном рабочих температур от 50 ^{o}С до 650 ^{0}С с погрешностью измерений ±15 ^{0}С (изготовитель ООО "ИТМ", г.Томск).

7.1.9 Аппарат для дистилляции воды АСД-4 по ГОСТ 15150 или [1].

7.1.10 Щипцы тигельные по [2].

7.1.11 Стеклянный электролитический мостик.

7.1.12 Ступки фарфоровые по ГОСТ 29225.

7.1.13 Сита молекулярные по ГОСТ 3584.

7.2 Посуда

7.2.1 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 0,50; 1,00; 2,00; 5,00; 10,0 $см^3$ по ГОСТ 29227.

7.2.2 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336 или посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0 $см^3$; цилиндры вместимостью 10,0 $см^3$.

7.2.3 Платиновые стаканчики вместимостью 20 - 30 $см^3$.

7.2.4 Кварцевые стаканчики вместимостью 20 - 25 $см^3$ по ГОСТ 19908.

7.2.5 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.2.6 Сборник для слива растворов солей серебра.

7.2.7 Эксикатор по ГОСТ 25336.

7.3 Реактивы и материалы

7.3.1 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов серебра с погрешностью не более 1,0 % отн. при Р = 0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,100 $г/дм^3$. Например, ГСО 3397-86 - раствор серебра с концентрацией 0,100 $г/дм^3$ (100 $мг/дм^3$).

7.3.2 Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277 (при отсутствии ГСО по 7.3.1).

7.3.3 Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125 ос.ч или по ГОСТ 4461 х.ч.

7.3.4 Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484 х.ч.

7.3.5 Калий йодистый по [3] или ГОСТ 4232 х.ч.

7.3.6 Трилон Б по ГОСТ 10652 х.ч или [4].

7.3.7 Пероксид водорода по ГОСТ 10929 х.ч.

7.3.8 Калий азотнокислый по ГОСТ 4217 х.ч.

7.3.9 Калий хлористый по [5].

7.3.10 Вода по [6] или дистиллированная по ГОСТ 6709, перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты на 1 $дм^3$ дистиллированной воды) и калия марганцево-кислого (3 $см^3$ 3%-ного раствора).

7.3.11 Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

7.3.12 Натрий двууглекислый (сода пищевая) по ГОСТ 2156.

7.3.13 Бумага индикаторная универсальная (pH 1 - 10) типа [7].

7.3.14 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026 или фильтры обеззоленные (синяя лента).

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводят в нормальных лабораторных условиях:

- Температура окружающего воздуха (25 ± 10) °С;
- Атмосферное давление (97 ± 10) кПа;
- Относительная влажность (65 ± 15) %;
- Частота переменного тока (50 ± 5) Гц;
- Напряжение в сети (220 ± 10) В.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Подготовка приборов к работе

Подготовку и проверку pH-метра, а также нагревательных приборов производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и техническому описанию соответствующего прибора.

9.2 Подготовка лабораторной посуды

Новые платиновые и кварцевые стаканчики промывают раствором натрия двууглекислого, азотной кислотой (1:1) и многократно ополаскивают бидистиллированной водой.

После использования стаканчики промывают бидистиллированной водой, протирают фильтром. Платиновые и кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе в сухом виде.

9.3 Приготовление индикаторного электрода и электрода сравнения

9.3.1 Подготовка индикаторного серебряного электрода

Индикаторный серебряный электрод представляет собой фторопластовый стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 0,8 мм и длиной 5 - 7 мм, площадь поверхности составляет около 0,2 $см^2$ (поставляется потребителю в готовом виде). Для подготовки электрода к работе зачищают поверхность серебра и ополаскивают бидистиллированной водой. Поверхность серебра зачищают лезвием легким нажимом перед каждым измерением для обновления поверхности серебра.

9.3.2 Подготовка к работе электрода сравнения.

Хлорсеребряный электрод типа ЭВЛ-1М3 или другой заполняют насыщенным раствором калия хлористого и хранят в соответствии с инструкцией. Допустимо применение хлорсеребряного электрода по ГОСТ Р 51301, с использованием одномолярного раствора калия хлористого.

Для устранения влияния хлорид-ионов исследуемый раствор отделяют от электрода сравнения мостиком (электролитический мостик), заполненным одномолярным раствором калия азотнокислого.

9.3.3 Стеклянный электролитический мостик

Электролитический мостик представляет собой П-образную стеклянную трубку, которую полностью заполняют одномолярным раствором калия азотнокислого. Концы мостика затыкают пробкой из фильтровальной бумаги. Один конец электролитического мостика опускают в исследуемый раствор, а другой конец - в стаканчик с раствором калия хлористого, куда помещают и электрод сравнения.

После работы тот конец мостика, который был опущен в раствор калия хлористого, опускают в стаканчик с раствором калия хлористого, а другой конец мостика опускают в стаканчик с раствором калия азотнокислого. Растворы в стаканчиках меняют один раз в неделю.

9.4 Приготовление растворов

9.4.1 Основным раствором серебра является:

- государственный стандартный образец (ГСО) состава растворов ионов серебра с аттестованным значением концентрации 100,0 мг/дм^3 ($9{,}26 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3).

Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО.

- при отсутствии ГСО раствора серебра, а также при проведении серийных анализа проб возможно приготовление водных растворов ионов серебра с концентрацией 100,0 мг/дм^3 из водного раствора ионов серебра с концентрацией 1000 мг/дм^3 серебра азотнокислого (согласно ГОСТ 4212):

Для этого в колбу вместимостью 25 см^3 вносят 2,5 см^3 раствора серебра азотнокислого концентрации 1000 мг/дм^3 и доводят раствор до метки бидистиллированной водой. Растворы солей серебра хранят в склянках из темного стекла во избежание образования коллоидного серебра под воздействием света.

9.4.2 Раствор ионов серебра с концентрацией 1000 мг/дм^3 серебра азотнокислого

Для этого на аналитических весах берут навеску 0,1575 г серебра азотнокислого взвешенной с точностью до 0,0002 г. Навеску помещают в колбу вместимостью 100,0 см^3, добавляют бидистиллированную воду, растворяют навеску соли и доводят объем раствора бидистиллированной водой до 100,0 см^3. Растворы солей серебра хранят в склянках из темного стекла во избежание образования коллоидного серебра под воздействием света.

При повторном приготовлении растворы сливают в специальный сборник, колбы не промывают водой, а заполняют свежеприготовленным раствором той же концентрации.

Раствор устойчив в течение 6 мес, при хранении в посуде из темного стекла.

9.4.3 Раствор калия азотнокислого концентрации 1,0 моль/дм^3

Навеску (10,10 ± 0,01) г калия азотнокислого помещают в колбу объемом 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.4 Раствор калия йодистого концентрации 0,1 моль/дм^3

Навеску (1,66 ± 0,01) г калия йодистого помещают в колбу объемом 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Защищают от воз-

действия света с помощью посуды из темного стекла или посуды, обернутой светозащитной бумагой.

9.4.5 Рабочий раствор калия йодистого концентрации 0,002 моль/дм^3

В склянку из темного стекла вносят 0,2 см^3 раствора калия йодистого концентрации 0,1 моль/дм^3 и 10,0 см^3 бидистиллированной воды и перемешивают. Защищают от воздействия света с помощью посуды из темного стекла или посуды, обернутой светозащитной бумагой. Концентрацию рабочего раствора калия йодистого устанавливают ежедневно перед определением концентрации серебра в пробе методом потенциометрического титрования (по 10.1).

9.4.6 Раствор калия хлористого насыщенный при температуре 20 ^{0}С

В химический стакан объемом 200,0 см^3 вносят приблизительно 40 г калия хлористого, добавляют 100 см^3 бидистиллированной воды, нагревают до температуры 80 - 100 ^{0}С, охлаждают до комнатной температуры. В охлажденном растворе должны быть кристаллики калия хлористого.

9.4.7 Раствор калия хлористого концентрации 1,0 моль/дм^3

Навеску (7,46 $\pm$ 0,01) г калия хлористого помещают в колбу объемом 100,0 см^3, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

9.4.8 Азотную кислоту (марки ХЧ) рекомендуется перегонять. Перегнанная (при температуре 120 ^{o}С) азотная кислота должна быть концентрации 10 - 11 моль/дм^3.

9.5 Подготовка проб

Угли марки АГ-3, БАУ или др., импрегнированные серебром, предварительно растирают в фарфоровой ступке до однородной массы и отбирают среднюю пробу методом «квартования», затем рассеивают ситами на фракции. Используют фракции 0,1 - 0,2 мм (см. раздел 6 настоящей методики).

В чистый платиновый стаканчик помещают навеску средней пробы угля, взвешенного на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Навеска зависит от содержания серебра и может составлять 0,05 – 0,1 г.

Добавляют в стаканчик 3,0 – 5,0 см^3 концентрированной азотной кислоты и оставляют на 10 ч под тягой (на ночь). Затем добавляют 1,0 см^3 пероксида водорода и выпаривают на плитке при температуре 100 ^{0}С -

110 ^{0}С до сухого остатка. Добавляют азотной кислоты и пероксида водорода в тех же объемах и выпаривают заново. Затем стаканчик с остатком помещают в муфельную печь и прокаливают при температуре (510 ± 25) ^{0}С до исчезновения черных частиц угля. Если в остатке будут несгоревшие частицы, то остаток, после охлаждения, обрабатывают смесью 1,0 см^3 концентрированной азотной кислоты и 0,5 см^3 пероксида водорода и нагревают досуха на плитке при температуре 150 ^{0}С.

К сухому остатку добавляют 1,0 см^3 фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха на плитке при температуре 150 ^{0}С. Помещают стаканчик в муфельную печь при температуре (510 ± 25) ^{0}С на 20 мин. Повторяют обработку осадка фтористоводородной кислотой: добавляют 0,5 – 1,0 см^3 фтористоводородной кислоты, выпаривают на плитке при температуре 120 ^{0}С до полного удаления фторида кремния (до прекращения дымки).

К полученному белому остатку добавляют 0,2 см^3 концентрированной азотной кислоты и 1,0 см^3 бидистиллированной воды. Содержимое стаканчика слегка упаривают до влажных солей (для полного удаления окислов азота). Добавляют бидистиллированной воды объемом 10 см^3 (pH 2 -3), примерно 0,05 г сухого трилона Б, перемешивают, с помощью индикаторной бумаги проверяют pH раствора (значение pH должно быть 2 – 5), переносят в стаканчик для титрования объемом 20 – 25 см^3 и проводят измерения.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Для проведения измерения при анализе угля на содержание серебра методом потенциометрического титрования выполняют следующие операции:

10.1 Установка точной концентрации рабочего раствора калия йодистого

В кварцевый стаканчик объемом 20 – 25 см^3 вносят пипеткой или дозатором 0,200 см^3 стандартного раствора серебра азотнокислого концентрации 100,0 мг/дм^3, добавляют бидистиллированной воды до 10,0 см^3, вносят примерно 0,05 – 0,10 г сухого трилона Б. Затем помещают стаканчик на магнитную мешалку, опускают в стаканчик рабочий серебряный электрод, стержень магнитной мешалки и один конец электролитического мостика, а другой конец мостика опускают в стакан с насыщенным раствор калия хлористого, куда опущен электрод сравнения. Включают мешалку и титруют раствор серебра добавлением с помощью дозатора или пипетки

по 0,01 - 0,02 $см^3$ раствора калия йодистого, концентрация которого устанавливается. Фиксируют объем калия йодистого, пошедшего на титрование, и по pH-метру или иономеру замеряют показания изменения потенциала (мВ).

Данные вносят в таблицу (приведен пример титрования). Титруют до резкого падения потенциала в области от 10 мВ до 0 мВ (рисунок 2).

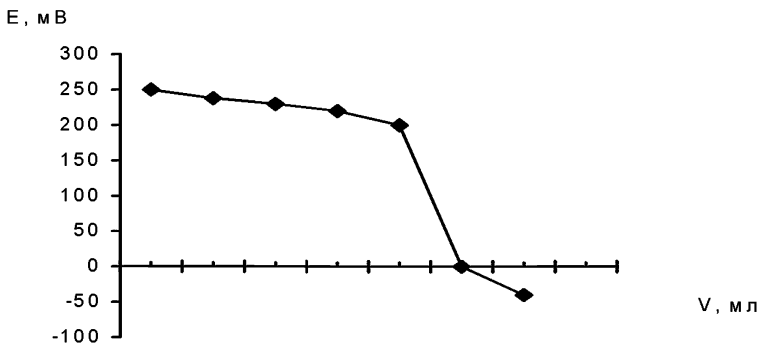


Рисунок 2. Вид кривой потенциометрического титрования Ag^+ раствором KJ

Далее рассчитывают $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ или ΔE, и находят область максимума этих значений.

Пример:

V_{KJ}, $см^3$	0	0,05	0,10	0,11	0,12	0,13	0,14	0,15
E, мВ	250	238	230	230	220	200	0,0	-40
$\frac{\Delta E}{\Delta V}$ или ΔE					20	200	40	

*) - при равных объемах добавляемого реагента, ΔV, можно упростить расчет, используя вместо $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ разность потенциалов ΔE.

Объем точки эквивалентности ($V_{ТЭ}$) рассчитывают как среднее арифметическое двух объемов рабочего раствора, между которыми находится максимум $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ (или максимум ΔЕ).

Например: $V_{KI} = V_{ТЭ} = \frac{0,13 + 0,14}{2} = 0,135 \ см^3$

Концентрацию раствора калия йодистого (С) рассчитывают по формуле:

$$C_{KI} = \frac{V_{Ag} \cdot C_{Ag}}{V_{KI}}, \text{ моль/дм}^3$$

где V_{KI} - объем пошедший на титрование, ($V_{ТЭ}$) см^3;

V_{Ag} - объем раствора серебра, взятого для титрования, см^3;

C_{Ag} - концентрация раствора серебра, взятого для титрования, равная $9,26 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 (100 мг/дм^3).

10.2 Измерение при анализе пробы на содержание серебра

Стаканчик с подготовленной по 9.5 пробой, помещают на магнитную мешалку, опускают в стаканчик рабочий серебряный электрод, стержень магнитной мешалки и один конец электролитического мостика, а другой конец мостика опускают в стакан с насыщенным раствор хлорида калия, куда опущен хлорсеребряный электрод сравнения . Включают мешалку и титруют раствор пробы неизвестной концентрации серебра установленным раствором йодистого калия, проводя операции аналогично 10.1.

Титрование раствором йодистого калия проводят малыми объемами с постоянным значением ΔV (по 0,01 или 0,02 см^3), каждый раз записывают установившееся во времени (5 – 10 с) значение потенциала (Е) в таблицу аналогично 10.1. После резкого изменения потенциала титрование прекращают.

Раствор выливают в сборник для слива солей серебра, электроды и мостик ополаскивают бидистиллированной водой.

Рассчитывают точку эквивалентности ($V_{ТЭ}$) - объем пошедшего на титрование йодистого калия, как указано в 10.1.

11 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

При использовании pH-метра обработку результатов измерений аналитических сигналов определяемого элемента, расчет массовых концентраций элемента в пробе (мг/кг) проводят следующим образом:

11.1 Вычисление результатов анализа

Концентрацию серебра в пробе (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_{KI} \cdot C_{KI}) \cdot 108 \cdot 10^3 \cdot 1{,}27}{m}, \text{ мг/кг}$$

где V_{KI} - объем раствора йодистого калия, израсходованного на титрование, см^3;

C_{KI} - концентрация раствора йодистого калия, установленного титрованием, моль/дм^3;

108 - атомная масса серебра;

10^3 - коэффициент пересчета;

1,27 – коэффициент, учитывающий систематическую погрешность пробоподготовки;

m - навеска пробы, г.

Вычисления проводят для каждой из двух параллельных анализируемых проб; получают соответственно значения X_1 и X_2

11.2 Проверка приемлемости результатов измерений

11.2.1 Проверяют приемлемость полученных результатов параллельных определений. Расхождение между полученными результатами двух параллельных анализируемых проб не должно превышать предела повторяемости r. Значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений приведено в таблице 4.

Таблица 4 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости при доверительной вероятности P=0,95

Элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел повторяемости (для четырех результатов параллельных определений), r^*
Серебро	От 150 до 1000 включ.	$0,05 \cdot \overline{X}$	$0,06 \cdot \overline{X}$
$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента			

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le r \quad . \tag{2}$$

Абсолютное значение предела повторяемости рассчитывается для среднеарифметического значения результатов двух параллельных определений

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \tag{3}$$

по формуле

$$r = 0,05 \cdot \overline{X} \, . \tag{4}$$

При выполнении условия (2) значение $\overline{X}$ принимается за результат измерения массовой концентрации определяемого элемента в пробе.

11.2.2 При превышении предела повторяемости (r) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) результатов четырех параллельных определений равен или меньше предела повторяемости r^*, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения предела повторяемости (r^*) для четырех результатов параллельных определений приведены в таблице 4.

Если размах ($X_{max} - X_{min}$) больше r^*, выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений. При этом проводят оперативный контроль повторяемости по МИ 2335-2003 [8] или разделу А.2 приложения А настоящего документа на методику.

11.3 Числовое значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение предела повторяемости результатов параллельных определений, и содержать не более двух значащих цифр.

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Результаты измерений оформляют записью в журнале. При этом приводят сведения об анализируемой пробе, условиях измерений, дате получения результата измерений. Запись в журнале удостоверяет лицо, проводившее измерения.

12.2 Результат измерения (анализа) в документах, выдаваемых лабораторией представляют в следующих видах:

$\left(\overline{X} \pm \Delta\right)$, мг/кг , P=0,95,

или $\left(\overline{X} \pm \Delta_{Л}\right)$, мг/кг, P=0,95, при условии $\Delta_{Л} \leq \Delta$,

где: $\overline{X}$ – результат измерения, полученный в соответствии с настоящим документом на методику выполнения измерений;

$\pm \Delta_{Л}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики лаборатории;

$\pm \Delta$ – значения характеристики погрешности настоящей методики выполнения измерений, которые рассчитываются по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X, \qquad (5)$$

где относительное значение показателя точности (характеристики погрешности - δ) методики приведено в таблице 1.

Примечание: Характеристику погрешности результатов измерений при реализации методики в лаборатории допускается устанавливать по формуле

$$\Delta_{Л} = 0{,}84 \cdot \Delta \qquad (6)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений по разделам 13.3 и 13.4 настоящего документа.

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

13.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности результатов анализа при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности, среднеквадратического отклонения повторяемости).

13.2 Оперативный контроль процедуры анализа (выполнения измерений) проводят:

- при внедрении методики выполнения измерений в лаборатории;
- при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (например, при смене партии реактивов, после ремонта прибора, при длительном промежутке времени между анализами и т.д.).

Оперативный контроль процедуры анализа проводит сам исполнитель с целью проверки его готовности к проведению анализа рабочих проб.

Оперативный контроль процедуры анализа проводят по МИ 2335-2003 [8] или по приложению А настоящего документа на методику.

13.3 Одной из форм ***контроля стабильности результатов анализа*** является контроль стабильности результатов анализа в пределах лаборатории с использованием контрольных карт, реализуемый

- путем контроля и поддержания на требуемом уровне погрешности результатов измерений;
- путем контроля и поддержания на требуемом уровне внутрилабораторной прецизионности;

- путем контроля и поддержания на требуемом уровне повторяемости результатов параллельных определений.

13.4 Процедуры и периодичность контроля точности (контроля стабильности) получаемых результатов измерений в пределах лаборатории проводят с учетом требований раздела 6 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или по МИ 2335-2003.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возглавляют на лицо, ответственное за систему качества в лаборатории.

13.5 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ДВУХ ЛАБОРАТОРИЙ

14.1 Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях, m=2), проводят с учетом требований 5.3.2.1 ГОСТ Р ИСО 5725-6 по отношению к пределу воспроизводимости, приведенному в таблице 5, или к критической разности для двух среднеарифметических результатов измерений в соответствии с 5.3.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами измерений, полученных в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости.

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

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

Таблица 5 - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
Серебро	От 150 до 1000 включ.	$0{,}08 \cdot \overline{\overline{X}}$
$\overline{\overline{X}}$ - среднеарифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях		

14.2 Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

А.1 Общие положения

А.1.1 Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель на основе информации, получаемой при реализации отдельно взятой контрольной процедуры с использованием средств контроля.

А.1.2 Роль средств контроля выполняют:
- образцы для контроля (АС по МИ 2334-2002 [9]);
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого элемента;
- рабочие пробы стабильного состава.

А.1.3 Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:
- реализацию контрольной процедуры;
- расчет результата контрольной процедуры;
- расчет норматива контроля;
- сравнение результата контрольной процедуры с нормативом контроля;
- принятие решения по результатам контроля.

А.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений

А.2.1 Получают два результата параллельных определений любого средства контроля (по А.1.2).

А.2.2 Реализуют схему контроля повторяемости (по А.1.3), получая два результата параллельных определений. Результат контрольной процедуры равен

$$r_K = |X_1 - X_2|. \qquad (А.1).$$

Норматив контроля повторяемости равен пределу повторяемости r при n=2, значение которого приведено в таблице 4.

Проверяют условие

$$r_K \le r. \qquad (А.2)$$

А.2.3 Если условие (А.2) выполняется, то рассчитывают результат контрольной процедуры анализа как среднее арифметическое из результатов двух параллельных определений.

Если $r_K > r$, то делают повторную контрольную процедуру, получая заново два результата параллельных определений.

При повторном превышении предела повторяемости процедуру анализа прекращают и выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

А.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа в условиях внутрилабораторной прецизионности

А.3.1 Образцами для выполнения данной процедуры являются средства контроля по А.1.2. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему (массы), необходимому для проведения измерений. Отобранный объем (масса) делят на две части и анализируют в соответствии с требованиями настоящего стандарта в условиях внутрилабораторной прецизионности или различными операторами, или в различное время, или с использованием различных средств измерений и т.д., при соблюдении условий и сроков хранения проб. Получают соответственно $\overline{X_1}$ и $\overline{X_2}$.

А.3.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры

$$R_K = |\overline{X_1} - \overline{X_2}|. \qquad (А.3)$$

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

$$R_Л = 0{,}84 \cdot R, \qquad (А.4)$$

где R – значение предела воспроизводимости, приведенное в таблице 5,

$\overline{\overline{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности.

А.3.3 Результаты, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности ($\overline{X_1}, \overline{X_2}$), считают удовлетворительными при условии

$$R_{ЛК} \le R_Л. \qquad (А.5)$$

А.3.4 При выполнении условия (А.5) общее среднее арифметическое $\overline{\overline{X}}$ представляют в качестве результата контрольной процедуры.

При невыполнении условия (А.5) измерения повторяют.

При повторном невыполнения условия (А.5) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

А.4 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

А.4.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры Кк с нормативом контроля Кд.

А.4.2 Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

$$K_K = \left| \overline{X}^{/} - \overline{X} - C \right|, \qquad \text{(А.6)}$$

где $\overline{X}^{/}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации элемента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости *r*. Значение *r* приведено в таблице 4.

$\overline{X}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации элемента в пробе без добавки - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости *r*;

С - величина добавки.

Примечание. Величина добавки должна составлять от 50 до 150 % от массовой концентрации элемента в пробе без добавки.

А.4.3 Норматив оперативного контроля Кд рассчитывают по формуле

$$K_Д = \sqrt{\left(\Delta_{л\overline{X}^{/}}\right)^2 + \left(\Delta_{л\overline{X}}\right)^2}, \qquad \text{где} \qquad \text{(А.7)}$$

$\Delta_{л\overline{X}^{/}}$, $\Delta_{л\overline{X}}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации элемента в пробе без добавки и в пробе с добавкой соответственно.

При установлении $\Delta_Л$ можно использовать примечание в разделе 11.2 настоящего документа.

А.4.4 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$Кк \le Кд . \qquad (А.8)$$

При невыполнении условия (А.8) эксперимент повторяют.

При повторном невыполнении условия (А.8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

А.5 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля

А.5.1 Образцами для контроля являются рабочие пробы БАД с отсутствием данного элемента или малой концентрацией элемента, в которые введена точная концентрация искомого элемента (аттестованная характеристика – *С*). Элемент концентрации *С* вводят в пробу до стадии пробоподготовки.

А.5.2 Алгоритм проведения контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры $К_к$, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля – *Х* и его аттестованным значением – *С*, с нормативом оперативного контроля точности – *К*.

Результат контрольной процедуры равен

$$K_K = \left|\overline{X} - C\right| . \qquad (А.9)$$

Норматив контроля точности *К* рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_Л = 0{,}84 \cdot \Delta . \qquad (А.10)$$

А.5.3 Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$Кк \le К . \qquad (А.11)$$

При невыполнении условия (А.11) эксперимент повторяют.

При повторном невыполнении условия (А.11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(Информационное)

[1] ТУ 25-1173.103-84 Аппарат для дистилляции воды. Технические условия.

[2] ТУ 64-1.973-76 Щипцы тигельные. Технические условия.

[3] ТУ 6-09-3909-88 Калий йодистый. Технические условия.

[4] ТУ 6-09-2540-72 Трилон Б . Технические условия.

[5] ТУ 6-09-3678-74 Калий хлористый. Технические условия.

[6] ТУ-6-09-2502-77 Вода бидистиллированная. Технические условия.

[7] ТУ 6-09-1181-76 Бумага индикаторная универсальная (pH 1 - 10).

[8] МИ 2335–95 Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

[9] МИ 2334-2002 Рекомендация. ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТЧИКИ:

Филичкина О.Г. - н.с. научно-исследовательской лаборатории микропримесей ТПУ, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»

Захарова Э.А. - с.н.с., к.х.н., научно-исследовательской лаборатории микропримесей ТПУ, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»

Пикула Н.П. - метролог аккредитованной метрологической службы, к.х.н., эксперт Системы аккредитации аналитических лабораторий (центров);

Щукина Т.И. – н.с. научно-исследовательской лаборатории микропримесей ТПУ, сотрудник ООО «ВНПФ «ЮМХ»

gost.e-ecolog.ru