МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»



Научный совет по
аналитическим методам

Химические методы
Методика № 161-Х

РТУТЬ

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ И БУТИЛРОДАМИНОМ С В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУДАХ

Отраслевая методика III категории точности

(Редакция 2009 года)

Москва, 2009

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»



Научный совет по
аналитическим методам

Химические методы
Методика № 161-Х

РТУТЬ

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ И БУТИЛРОДАМИНОМ С В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУДАХ

Отраслевая методика III категории точности

(Редакция 2009 года)

Москва, 2009

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа горных пород и полиметаллических руд для определения в них массовой доли ртути флуориметрическим и спектрофотометрическим методами в диапазоне от 0,00002 до 5,0 %.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Границы относительной суммарной погрешности результата измерений массовой доли ртути в горных породах и рудах различного состава приведены в таблице 1.

Указанные в таблице 1 погрешности соответствуют требованиям к погрешности измерений, установленным ОСТ 41-08-212-04 и принятым в МПР России.

Таблица 1

Границы относительной суммарной погрешности

Диапазон измерений массовой доли ртути, %	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r, массовая доля, %	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, массовая доля, %	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95), ±Δ, массовая доля, %
от 0,00002 до 0,002 вкл.	0,12 С	0,30 С	0,59 С
св. 0,002 до 0,005 вкл.	0,10 С	0,26 С	0,51 С
св. 0,005 до 0,01 вкл.	0,08 С	0,21 С	0,41 С
св. 0,01 до 0,02 вкл.	0,068 С	0,17 С	0,33 С
св. 0,02 до 0,05 вкл.	0,056 С	0,14 С	0,27 С
св. 0,05 до 0,1 вкл.	0,044 С	0,11 С	0,22 С
св. 0,1 до 0,2 вкл.	0,036 С	0,09 С	0,18 С
св. 0,2 до 0,5 вкл.	0,028 С	0,07 С	0,14 С
св. 0,5 до 1,0 вкл.	0,024 С	0,06 С	0,12 С
св. 1,0 до 5,0 вкл.	0,022 С	0,054 С	0,11 С

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и реактивы.

3.1. Средства измерений.

- Весы аналитические лабораторные любого типа, 1 класс точности, ГОСТ 24104.
- Флуориметр любой марки, позволяющий определять флуоресценцую при λ=546 нм.
- Спектрофотометр любой марки, позволяющий измерять оптическую плотность в области длин волн 565 нм.
- Мерные колбы 1-50 (100, 1000)-2, ГОСТ 1770.
- Пипетки 1-2-1-1 (5, 10), ГОСТ 29227.

- Пипетки 1-2-10, ГОСТ 29169.
- Цилиндры мерные 1-5 (50, 100, 500, 1000), ГОСТ 1770.
- Секундомер.

3.2. Вспомогательное оборудование, посуда.

- Агатовая или яшмовая ступка.
- Мельница.
- Водяная баня, ТУ 46-22-609.
- Стакан на 50 $см^3$, ГОСТ 25336.
- Делительная воронка ВД-1-200-ХС, ГОСТ 25336.
- Пробирки с притертой пробкой.

3.3. Стандартные образцы состава.

Стандартные образцы состава (ГСО, ОСО, МСО) или аттестованные смеси (АС) с аттестованным содержанием ртути, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (таблица 1). ГСО, ОСО, МСО и АС должны быть близкими по составу и содержанию ртути к анализируемым пробам.

3.4. Реактивы и материалы.

- Кислота азотная[1], чда, ГОСТ 4461.
- Кислота серная, чда, ГОСТ 4204.
- Кислота соляная, чда, ГОСТ 3118.
- Кислота аскорбиновая, чда, ГОСТ 5817.
- Натрия гидроксид, чда, ГОСТ 4328.
- Железо трехлористое, 6 водное, чда, ГОСТ 4147.
- Калий бромистый, чда, ГОСТ 4160.
- Калий йодистый, перекристаллизованный, чда, ГОСт 4232.
- Ацетон, чда, ГОСТ 2603.
- Бутиловый эфир родамина С, ч, ТУ 6-09-05-504.
- Кристаллический фиолетовый, чда, ТУ 6-09-4119.
- Толуол перегнанный, чда, ГОСТ 5789.
- Универсальная индикаторная бумага, ТУ 6-09-1181.
- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Допускается использование других типов средств измерения, посуды, вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем приведенные в п. 3.1, 3.2. Все используемые реактивы п. 3.4. должны иметь аналитический класс чистоты (чда или хч).

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Методика определения ртути основана на способности галогенидных комплексов ртути образовывать ионные ассоциаты с основными красителями [1-4, 6-10].

Смешанный йодидно-бромидный комплекс ртути с кристаллическим фиолетовым экстрагируют толуолом. Для повышения чувствительности определения ртути катион кристаллического фиолетового замещают катионом бутилродамина С.

[1] Перед применением азотную кислоту следует прокипятить для удаления оксидов азота.

В зависимости от концентрации ртути в растворе измеряют флуоресценцию ее комплексного соединения на флуориметре (менее 2 мкг ртути в анализируемом растворе) или оптическую плотность разбавленного ацетоном экстракта комплексного соединения на спектрофотометре (от 2 до 10 мкг ртути в анализируемом растворе) Максимум поглощения при спектрофотометрии – 565 нм, при флуоресценции – 590 нм.

Прямолинейная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации ртути соблюдается в интервале от 0,1 до 2 мкг ртути в 10 $см^3$ раствора.

При спектрофотометрическом определении ртути прямолинейная зависимость оптической плотности раствора от концентрации ртути сохраняется в интервале от 2 до 10 мкг в 10 $см^3$ раствора.

Условный молярный коэффициент светопоглощения комплексного ассоциата (при 85 %-ном выходе ртути в конечный экстракт) составляет 58000.

Определению ртути мешают элементы, которые могут экстрагироваться в виде ионных ассоциатов с кристаллическим фиолетовым: Au III, Ti III, J, Sb V, Re VII, Cd, Ag, Pt и др [2].

Чтобы устранить влияния этих элементов, ртуть экстрагируют толуолом в виде йодида и промывают экстракт раствором аскорбиновой кислоты.

В присутствии органических компонентов пробы результаты определения ртути завышаются. Их предварительно удаляют экстракцией толуолом из раствора, полученного после разложения пробы.

Пробы разлагают смесью азотной и соляной кислот. Такое разложение обеспечивает растворение всех форм ртути.

Максимальная навеска не превышает 1,0 г.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений массовой доли ртути следует соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электро-безопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005.

При выполнении анализа необходимо соблюдать меры безопасности, предусмотренные в Инструкции по технике безопасности при лабораторных работах [5] и руководстве по эксплуатации приборов.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих высшее или среднее техническое образование, опыт работы в химической лаборатории. Специалист должен пройти соответствующий инструктаж, освоить метод.

Перед выполнением измерений оператор проводит оперативный контроль процедуры анализа в соответствии с разделом 13.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений и при их проведении необходимо соблюдать следующие условия в соответствии с ГОСТ 15150:

температура окружающего воздуха, °С	20±5;
атмосферное давление, кПа (мм рт.ст.)	101±4 (760±30);
относительная влажность воздуха, %	65±15;
напряжение в сети, В	220±22;
частота переменного тока, Гц	50±1.

8. ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб горных пород и руд осуществляется по действующим у заказчика нормативным документам.

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

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

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85.

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

9.1. Подготовка прибора к работе.

Подготовка флуориметра и спектрофотометра к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации приборов. Приборы должны быть поверены.

9.2. Приготовление вспомогательных растворов.

9.2.1. Приготовление раствора азотной кислоты, разбавленного 1:1.

К объему дистиллированной воды медленно прибавляют равный объем азотной кислоты, охлаждают, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.2. Приготовление 11 н раствора серной кислоты.

К 695 $см^3$ дистиллированной воды осторожно, постоянно перемешивая, приливают 305 $см^3$ серной кислоты. Плотность полученного раствора, охлажденного до комнатной температуры, должна составлять 1,31. Срок хранения один год.

9.2.3. Приготовление 0,3 н раствора серной кислоты.

В мерную колбу на 1000 $см^3$ помещают 27 $см^3$ 11 н раствора серной кислоты, доливают дистиллированной водой до метки. Срок хранения один год.

9.2.4. Приготовление 10 %-ного раствора аскорбиновой кислоты.

Навеску аскорбиновой кислоты массой 10 г растворяют в дистиллированной воде, доливают дистиллированной водой до 100 $см^3$ и перемешивают. Раствор должен быть свежеприготовленным.

9.2.5. Приготовление 40 %-ного раствора гидроксида натрия.

Навеску гидроксида натрия массой 40 г растворяют в дистиллированной воде и прибавляют дистиллированную воду до 100 $см^3$, перемешивают. Хранят в полиэтиленовой емкости с завинчивающейся крышкой. Срок хранения один год. Раствор должен быть прозрачным.

9.2.6. Приготовление 5 %-ного раствора железа хлорного.

Навеску соли хлорида железа массой 5 г растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды, прибавляют 2–3 капли соляной кислоты, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.7. Приготовление 0,1 М раствора калия бромистого.

Навеску калия бромистого массой 1,19 г помещают в мерную колбу на 100 $см^3$, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.8. Приготовление 0,01 М раствора калия йодистого.

Навеску калия йодистого массой 0,166 г помещают в мерную колбу на 100 $см^3$, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают. Раствор хранят в темном месте. Срок хранения один месяц.

9.2.9. Приготовление 0,001 М раствора калия йодистого.

10 $см^3$ 0,01 М раствора йодистого калия помещают в мерную колбу на 100 $см^3$, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в темном месте. Срок хранения один месяц.

9.2.10. Приготовление $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора бутилового эфира родамина С.

Навеску бутилового эфира родамина С массой 0,281 г растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды при нагревании на водяной бане; остывший раствор переносят в мерную колбу на 100 $см^3$ и доливают до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в темном месте. Сок хранения – 6 месяцев. Раствор должен быть прозрачным.

9.2.11. Приготовление $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора кристаллического фиолетового.

Навеску кристаллического фиолетового массой 0,285 г растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды при нагревании на водяной бане, переносят раствор в мерную колбу на 100 $см^3$ и доливают дистиллированной водой до метки. Раствор хранят в темном месте. Сок хранения – 6 месяцев. Раствор должен быть прозрачным.

9.2.12. Приготовление раствора для замещения.

В делительную воронку емкостью 200 $см^3$ наливают 86 $см^3$ 11 н раствора серной кислоты, 10 $см^3$ 0,1 М раствора бромистого калия и 4 $см^3$ раствора бутилового эфира родамина С, перемешивают, приливают 25-30 $см^3$ толуола, встряхивают в течение 30 секунд, переносят водный раствор в другую делительную воронку и вторично промывают 25-30 $см^3$ толуола. Раствор готовят в день применения.

9.2.13. Приготовление смеси азотной и соляной кислот.

20 $см^3$ азотной кислоты помещают в мерную колбу на 200 $см^3$, добавляют 4 $см^3$ соляной кислоты и доливают до метки дистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

9.3. Приготовление градуировочных растворов ртути.

9.3.1. Приготовление раствора А.

Навеску металлической ртути массой 0,1 г помещают в стакан емкостью 50 $см^3$ и растворяют в небольшом количестве азотной кислоты на водяной бане. Раствор переносят в мерную колбу на 100 $см^3$ и доливают до метки азотной кислотой 1:1. Срок хранения раствора – один год.

1 $см^3$ раствора А содержит 1 мг ртути.

9.3.2. Приготовление раствора Б.

10 $см^3$ раствора А помещают в мерную колбу на 100 $см^3$ и доливают до метки азотной кислотой 1:1. Срок хранения 3 месяца.

1 $см^3$ раствора Б содержит 100 мкг ртути.

9.3.3. Приготовление раствора В.

10 $см^3$ раствора Б помещают в мерную колбу на 100 $см^3$ и доливают до метки азотной кислотой 1:1. Срок хранения 1 месяц.

1 $см^3$ раствора В содержит 10 мкг ртути.

9.3.4. Приготовление раствора Г.

10 $см^3$ раствора В помещают в мерную колбу на 100 $см^3$ и доливают до метки азотной кислотой 1:1. Раствор готовят в день применения.

1 $см^3$ раствора Г содержит 1 мкг ртути.

9.4. Построение градуировочных графиков.

9.4.1. Для измерения флуоресценции.

В мерные колбы на 50 $см^3$ помещают 0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10 $см^3$ градуировочного раствора Г, содержащего 1 мкг ртути в 1 $см^3$ (0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10 мкг ртути).

9.4.2. Для измерения оптической плотности.

В мерные колбы на 50 $см^3$ помещают 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 $см^3$ градуировочного раствора В, содержащего 10 мкг ртути в 1 $см^3$ (0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 мкг ртути).

Ко всем растворам добавляют такое количество азотной кислоты, чтобы общий объем ее (с учетом содержания кислоты в стандартном растворе) составлял 5 $см^3$. Прибавляют по 1 $см^3$ соляной кислоты и доливают дистиллированной водой до метки. Отбирают аликвотные части растворов 10 $см^3$ и воспроизводят ход анализа.

Строят градуировочные графики, откладывая по оси абсцисс содержание ртути в растворах шкалы, по оси ординат, соответственно, интенсивность флуоресценции или оптическую плотность.

9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят одновременно с измерением анализируемых растворов. Средствами контроля являются приготовленные растворы для градуировки (не менее трех растворов, отвечающих по концентрации ртути приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

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

$$|C - C_o| \le 0{,}33\Delta,$$

где C - результат контрольного измерения массовой концентрации ртути в растворе для градуировки;

C_o - значение массовой концентрации ртути в растворе для градуировки;

Δ - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации ртути в растворе для градуировки (C_o). Значения Δ приведены в табл. 1.

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

Если градуировочная характеристика не стабильна, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других растворов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новую зависимость по новой серии градуировочных растворов.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

10.1. При выполнении измерений содержания ртути выполняют следующие операции.

Навеску пробы, истертой до 74 мкм (~ 200 меш), массой не более 1 г помещают в стакан емкостью 50 см^3, приливают 5 см^3 азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают на водяной бане в течение 10 мин. Прибавляют 1 см^3 соляной кислоты, перемешивают и снова помещают на водяную баню не более чем на 8-10 минут (до прекращения выделения паров оксидов азота). Прибавляют 10-15 см^3 горячей дистиллированной воды, выдерживают в течение 5-10 минут на водяной бане, после охлаждения фильтруют в мерную колбу на 50 см^3 и оставляют на 1 час или до следующего дня[2].

Если предполагаемое содержание ртути составляет более $1 \cdot 10^{-4}$ массовой доли, %, отбирают аликвотную часть раствора (не более 10 см^3) в стакан емкостью 50 см^3; если отобрано меньше 10 см^3, доливают до 10 см^3 смесью азотной и соляной кислот. Добавляют 2-3 капли 5 %-ного раствора хлорного железа и нейтрализуют 40 %-ным раствором едкого натра до начала выпадения осадка гидроксидов, что соответствует величине pH=4-5 (проверяют по универсальной индикаторной бумаге). Приливают 0,6 см^3 азотной кислоты 1:1, переносят раствор в делительную воронку на 100 см^3 с помощью 2-3 см^3 дистиллированной воды (но не более!), добавляют 1 см^3 0,001 М раствора йодистого калия, 10 см^3 толуола и экстрагируют в течение 30 сек. Через 3-5 минут после расслоения фаз сливают и отбрасывают водный слой. Экстракт переливают[3] в другую воронку, приливают 10 см^3 дистиллированной воды, 0,1 см^3 10 %-

[2] Если проба содержит органические включения (раствор после разложения коричневый), раствор из колбы переносят в делительную воронку, добавляют 10 см^3 толуола и встряхивают. Экстракцию повторяют до получения бесцветного толуольного слоя. Толуольный слой отбрасывают, водную фазу снова переливают в мерную колбу.

[3] Оставшуюся в копчике делительной воронки воду удаляют фильтровальной бумагой.

ного раствора аскорбиновой кислоты и сразу же, во избежание восстановления ртути аскорбиновой кислотой, экстрагируют в течение 30 секунд. После 5-10 минутного отстаивания сливают водную фазу, снова приливают 10 $см^3$ дистиллированной воды, 0,1 $см^3$ 10 %-ного раствора аскорбиновой кислоты и экстрагируют 30 секунд. Водную фазу сливают и отбрасывают, к экстракту добавляют 10 $см^3$ 0,3 н серной кислоты, 0,2 $см^3$ $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора кристаллического фиолетового, 0,5 $см^3$ 0,1 М раствора бромистого калия и встряхивают с течение одной минуты. Дают раствору отстояться в течение 10 минут, сливают и отбрасывают водный слой. Экстракт сливают[3] в сухую пробирку с притертой пробкой. Прибавляют 5 $см^3$ раствора для замещения и встряхивают в течение 30 сек. После 15-20 минутного отстаивания отбирают пипеткой с грушей в сухую пробирку с притертой пробкой 8 $см^3$ экстракта, добавляют 2 $см^3$ ацетона и перемешивают[4].

При содержании ртути менее 2 мкг[5] в аликвотной части раствора измеряют флуоресценцию толуольно-ацетонового раствора на флуориметре при λ=590 нм. При содержании ртути от 2 до 10 мкг измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 565 нм в кюветах с толщиной слоя 20 мм.

Если предполагаемое содержание ртути составляет меньше $1 \cdot 10^{-4}$, массовой доли %, нейтрализуют едким натром весь раствор, полученный после разложения, доводят его объем до 50 $см^3$ дистиллированной водой, прибавляют 1 $см^3$ 0,01 М раствора йодистого калия. Продолжают анализ как описано выше.

11. ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Вычисление результатов анализа для определения содержания ртути проводится следующим образом:

11.1 Вычисление результатов анализа ртути в исследуемом материале определяют по формуле:

$$Hg = \frac{A \cdot V \cdot 100}{H \cdot B \cdot 10^6}, \text{ массовая доля \%}$$

где:

A – содержание ртути, найденное по градуировочному графику, мкг;
V – общий объем анализируемого раствора, $см^3$;
B – объем аликвотной части раствора, взятой для определения, $см^3$;
H – навеска, г.

11.2. За результат измерения содержания ртути в пробе принимают среднее арифметическое значение двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости. Значения предела повторяемости (r) для двух результатов параллельных определений приведены в таблице 2.

---

[4] Начиная с момента экстракции ртути в виде йодида и до разбавления экстракта ацетоном, следует оперировать не более чем с четырьмя пробами одновременно.

[5] При таком содержании толуольно-ацетоновый экстракт имеет слабо-розовую окраску, при больших содержаниях окраска усиливается.

11.3. Расхождения между результатами анализа (измерений), полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости $R = 2{,}8\sigma_R$. Если абсолютное расхождение между результатами двух измерений не превышает R, эти результаты измерений считают согласующимися, и в качестве окончательного результата может использоваться их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости указаны в таблице 2. Если предел воспроизводимости R превышен, выясняют причины этого превышения (ГОСТ Р ИСО 5725-6, раздел 5.3).

Таблица 2

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

Диапазон измерений массовой доли ртути, %	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), массовая доля, %, r	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), массовая доля, %, R
от 0,00002 до 0,002 вкл.	0,33 С	0,83 С
св. 0,002 до 0,005 вкл.	0,29 С	0,72 С
св. 0,005 до 0,01 вкл.	0,23 С	0,58 С
св. 0,01 до 0,02 вкл.	0,19 С	0,47 С
св. 0,02 до 0,05 вкл.	0,16 С	0,39 С
св. 0,05 до 0,1 вкл.	0,12 С	0,31 С
св. 0,1 до 0,2 вкл.	0,10 С	0,25 С
св. 0,2 до 0,5 вкл.	0,08 С	0,19 С
св. 0,5 до 1,0 вкл.	0,07 С	0,17 С
св. 1,0 до 5,0 вкл.	0,06 С	0,15 С

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

Результат анализа (измерений) в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$x \text{ и } \Delta,\ P = 0{,}95,$$

где x – результат анализа (измерений), выраженный массовой долей определяемого элемента (%),

Δ – показатель точности применяемой методики количественного химического анализа.

Значения Δ приведены в таблице 1. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение характеристики погрешности.

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

13.1. Контроль качества результатов измерения при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры измерений на основе оценки погрешности при выполнении отдельно взятой контрольной процедуры;

– контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости и среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности.

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

Оперативный контроль процедуры измерения проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_K с нормативом контроля точности K.

Результат контрольной процедуры K_K (в массовых долях, %) рассчитывают по формуле: $K_K = |x - C|$,

где x – результат измерения содержания определяемого компонента в образце для контроля (в массовых долях, %);

C – аттестованное значение определяемого компонента в образце для контроля (в массовых долях, %).

Норматив контроля точности вычисляют по формуле:

$K = \Delta$, $P = 0{,}95$,

где Δ – показатель точности результатов измерений, соответствующий аттестованному значению образца для контроля C.

Значения Δ приведены в таблице 1.

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$K_K \le K$ и неудовлетворительной, если $K_K > K$.

При невыполнении условия $K_K \le K$ эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия, процесс анализа приостанавливают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Допустимо результат анализа (измерений) в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$$x \text{ и } \Delta_л,\ P = 0{,}95 \text{ при условии } \Delta_л < \Delta.$$

где $\Delta_л$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, в соответствии с порядком, принятым в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ананьевская М.П. Тр. Новочерк. политехн. ин-та, 143, 3 – 9, 1963.
2. Блюм И.А., Бруштейн Н.А., Опарина Л.И., ЖАХ, 26, 1, 48-54, 1971.
3. Иванова А.И., Щербов Д.П., Тр. Казахск.н-и. ин-та минер. сырья, 7, 227-231, 1962.
4. Лебедева С.П., Тараян В.М., Овсепян Е.Н. Арм. хим. журнал, 25, 6, 488, 1972.

5. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М. ВИЭМС, 1976.
6. Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Каримян Н.С. Изв. высш. учебн. заведений (химия и химическая технология), 16, 3, 358, 1973.
7. Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Лебедева С.П. ЖАХ, 26, 9, 1745, 1971.
8. Gantschev N., Atanasova D. Докл. Болг. АН, 21, 4, 359, 1968.
9. Kothny E.L. Analyst, 94, 1116, 198, 1970.
10. Kothny E.L. American Ind. Hyg. Assoc. J. 31, 4, 466, 1970.

gost.e-ecolog.ru