ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»



Г.М. Цветков

«29» августа 2002 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ ОБЩЕЙ В ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ, ОСАДКАХ, ШЛАМАХ, АКТИВНОМ ИЛЕ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДИТИЗОНОМ

ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.35-02

Методика допущена к применению в сфере государственного регулирования

Номер в реестре аттестованных методик Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2005.01758



МОСКВА 2002г.
(издание 2017 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФГУ «ФЦАО»).

Протокол заседания НТС ФГУ «ФЦАО» от 15 августа 2005г.

Директор Г.М.Цветков

Методика аттестована Федеральным Государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»). Свидетельство об аттестации **№ 21-05 от 22 апреля 2005 года.**

Методика внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Регистрационный код методики в реестре Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений **ФР.1.31.2005. 01758.**

Актуализированное издание 2017г. с изменениями №1, взамен издания 2005г.

Учётный экземпляр

Принадлежит

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика **преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.**

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика предназначена для измерений массовой доли ртути общей в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном или очистных сооружений, донных отложениях природных и искусственно созданных водоемов фотометрическим методом с дитизоном.

Диапазон измерений массовой доли ртути от 0,040 % до 25,0 % (в пересчете на сухое вещество).

Мешающее влияние металлов (железо, цинк, медь, свинец, никель, висмут), содержащихся в анализируемой пробе шлама в концентрации, не превышающей 0,01 % (при массовой доле влаги до 70 %) и 0,05 % (при массовой доле влаги анализируемой пробы от 70 % до 90 %), устраняют в процессе выполнения измерений по 10.1. При содержании металлов в концентрациях выше указанных используют другой метод.

2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с методикой погрешность (и её составляющие) результатов измерений не превышают значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1- Метрологические характеристики

Диапазон измерений массовой доли ртути общей, %	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ, %, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадрати-ческое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, P=0,95, n=2
От 0,040 до 25 вкл.	10	4	5	11

3 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОМУ ОБОРУДОВАНИЮ, ПОСУДЕ, РЕАКТИВАМ И МАТЕРИАЛАМ

3.1 Средства измерений

3.1.1 Фотоколориметр любого типа с набором кювет, обеспечивающий измерение оптической плотности при длине волны (670±10) нм.

3.1.2 Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 210 г по ГОСТ OIML R 76-1-2011.

3.1.3 Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ OIML R 76-1-2011.

3.1.4 pH-метр универсальный любого типа, обеспечивающий измерение pH в диапазоне 1-14 ед. pH с абсолютная погрешностью не более ±0,05 ед.pH.

3.1.5 Колбы мерные 1-50-2, 1-100-2, 1-250-2, 1-500-2, 1-1000-2 по ГОСТ 1770-74.

3.1.6 Пипетки градуированные 1-2-2-1, 1-2-2-2, 1-2-2-5 1-2-2-10 по ГОСТ 29227-91.

3.1.7 Пипетки с одной отметкой 1-2-2, 1-2-5, 1-2-10, 1-2-25 по ГОСТ 29169-91.

3.1.8 Цилиндры мерные 1-10-2, 1-25-2, 1-50-2, 1-100-2, 1-250-2, 1-500-2 по ГОСТ 1770-74.

3.1.9 ГСО 7343-96 состава раствора ионов ртути (II), с массовой концентрацией ионов ртути (0,95–1,05) мг/см^3, относительная погрешность аттестованного значения ± 1,0 % при Р=0,95.

3.2 Вспомогательные устройства и оборудование

3.2.1 Сушильный шкаф с терморегулятором и термометром (например ШСС или СНОЛ) по ТУ 64-1-909-80, позволяющий поддерживать температуру нагрева (105±2) °С.

3.2.3 Воронки делительные ВД-1-250-ХС, ВД-1-500-ХС по ГОСТ 25336-82.

3.2.4 Воронки стеклянные В-75-110, В-100-150 по ГОСТ 25336-82.

3.2.5 Колбы конические Кн-1-250-29/32 ТХС по ГОСТ 25336-82.

3.2.6 Стаканы В-1-100 ТС, В-1-150 ТС, В-1-250 ТС, В-1-500 ТС по ГОСТ 25336-82.

3.2.7 Холодильники ХПТ-1-100-14/23 ХС по ГОСТ 25336-82.

3.2.8 Чашки фарфоровые выпарительные 1, 2, 3 по ГОСТ 9147-80.

3.2.9 Эксикатор 1-250 по ГОСТ 25336-82.

3.2.10 Плитка электрическая закрытого типа по ГОСТ 14919-83.

3.2.11 Мешалка магнитная.

3.2.12 Часы или таймер.

3.2.13 Ёмкости стеклянные для отбора и хранения проб, вместимостью не менее 1000 см^3.

3.3 Реактивы и материалы

3.3.1 Азотная кислота, квалификации «х.ч», по ГОСТ 4461-77.

3.3.2 Аммиак водный, квалификации «х.ч», по ГОСТ 3760-79.

3.3.3 Аскорбиновая кислота, квалификации «ч.д.а», по ТУ 42-26-68-89;

3.3.4 Дитизон, квалификации «ч.д.а», массовая доля основного вещества не менее 99,5% по ТУ 6-09-07-1684-89.

3.3.5 Железо (II) сернокислое 7-водное, квалификации «х.ч», по ГОСТ 4148-78.

3.3.6 Кальций хлористый кальцинированный (в гранулах) по ГОСТ 450-77.

3.3.7 Калий двухромовокислый, квалификации «х.ч» по ГОСТ 4220-75.

3.3.8 Калий марганцовокислый, квалификации «ч.д.а» по ГОСТ 20490-75.

3.3.9 Калий углекислый кислый, квалификации «х.ч» по ГОСТ 4143-78.

3.3.10 Натрий углекислый кислый, квалификации «х.ч» по ГОСТ4201-79.

3.3.11 Натрий уксуснокислый 3-х водный, квалификации «ч.д.а» по ГОСТ 199-78.

3.3.12 Метиловый оранжевый, индикатор, квалификации «ч.д.а» по ТУ 6-09-5171-84.

3.3.13 Ртуть (II) азотнокислая 1-водная, квалификации «х.ч» по ГОСТ 4520-78.

3.3.14 Серная кислота, квалификации «х.ч» по ГОСТ 4204-77.
3.3.15 Соляная кислота, квалификации «х.ч» по ГОСТ 3118-77.
3.3.16 Трилон Б, квалификации «х.ч», по ГОСТ 10652-73.
3.3.17 Трилон Б, стандарт-титр по ТУ 2642-001-07500602-97.
3.3.18 Уксусная кислота ледяная, квалификации «х.ч» по ГОСТ 61-75.
3.3.19 Хлороформ очищенный по ГОСТ 20015-88.
3.3.20 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
3.2.21Фильтры обеззоленные "белая лента" по ТУ 2642-001-68085491-2011.

Примечания
1 Допускается применение других средств измерений утвержденного типа, вспомогательного оборудования, посуды, реактивов и материалов (в т.ч. импортных), метрологические и технические характеристики которых не хуже указанных выше и обеспечивают нормируемую точность измерений.
2 Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на экстракции ртути раствором дитизона в хлороформе с образованием окрашенного в оранжевый цвет дитизоната ртути и измерении оптической плотности полученного раствора фотометрическим методом при длине волны $\lambda = (670 \pm 10)$ нм.

В качестве основного реагента используют раствор дитизона с массовой долей 0,002 % в хлороформе.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 При выполнении анализов соблюдают требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 При работе с электроустановками соблюдают правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Помещения лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.4 При выполнении измерений соблюдают требования безопасности по инструкциями, прилагаемыми к приборам. Организацию обучения работающих безопасности труда проводят по ГОСТ 12.0.004-15.

5.5 Помещения лаборатории должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-08.

5.6 При проведении всех работ, связанных с использованием ртути и её соединений, следует также руководствоваться следующими документами:

- Приказ Главного государственного санитарного врача СССР от 31.12.1987 N 4545-87 «Методические рекомендации по контролю за организацией текущей и заключительной демеркуризацией и оценке ее эффективности».
- ГОСТ 12.3.031-83 - Система стандартов безопасности труда. Работы со ртутью. Требования безопасности.

- Санитарные правила при работе со ртутью, ее соединениями и приборами с ртутным заполнением (утверждены Главным государственным санитарным врачом СССР 04.04.1988 N 4607-88).

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалистов, имеющих высшее или среднее специальное образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедших соответствующий инструктаж, освоивших метод в процессе тренировки.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха	от 15 ^{0}C до 25 ^{0}C;
- атмосферное давление	от 84 до 106 кПа;
- относительная влажность воздуха, не более	80 %;
- напряжение переменного тока, В	(220^{+22}_{-33});
- частота переменного тока, Гц	(50±1).

8 ОТБОР ПРОБ

8.1 Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Метод отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа», ГОСТ 27753.1-88 «Грунты тепличные. Методы отбора проб», ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность», а также в соответствии с методическими рекомендациями ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3:3.2-03 «Отбор проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, шламов промышленных сточных вод, отходов промышленного производства и потребления» и других нормативных документов, утвержденных и применяемых в установленном порядке.

8.2 Посуда, пробоотборники и вспомогательные материалы для отбора проб должны быть обработаны согласно 9.1.

8.3 Пробы твердых отходов, осадки с иловых и шламовых площадок отбирают методом точечных проб послойно с глубины (0 - 5) см, (5 - 20) см и (20 см – не более 1 м), массой не менее 200 г каждая.

Точечные пробы отбирают на пробной площадке послойно с таким расчетом, чтобы каждая проба представляла собой часть осадка типичного для данных сооружений.

Отбирают точечные пробы осадков и шламов с иловых и шламовых площадок в зависимости от физических параметров, т.е. ножом или шпателем из прикопок или зачерпыванием пробоотборником.

Из контейнеров ртутных шламов отбирают точечные пробы специальным пробоотборником по окружности контейнера, не менее чем в пяти точках; чтобы каждая проба представляла собой часть шлама, типичного для данного контейнера.

Для анализа объединенную пробу составляют не менее чем из пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Объединенную пробу составляют путем смешивания точечных проб, отобранных на одной площадке.

Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг.

8.4 Пробы жидких осадков (шламов) отбирают из трубопроводов или других технологических сооружений с учетом конструкции.

Осадок после отстойников, илоуплотнителей, метантенков отбирают из трубопровода при перекачивании осадка (шламов) в приемник, не ранее чем через 10 минут работы перекачивающего насоса.

Точечные пробы осадков отбирают с интервалом 10 минут в количестве (3 – 4), объемом не менее 500 $см^3$ каждая. Сливают в ведро, тщательно перемешивают.

Для анализа отбирают объединенную пробу в отдельные стеклянные сосуды вместимостью (0,5 – 2) $дм^3$.

8.5 Объем отобранной для проведения измерений объединенной пробы жидкого шлама должен быть не менее 500 $см^3$. Пробу отбирают в стеклянные ёмкости, обработанные согласно п.9.1.

8.6 Пробы ртутьсодержащего осадка, шлама хранят в стеклянных сосудах с плотно закрывающейся крышкой не более 1 суток при температуре (4 ± 1)°С, или 30 суток после проведения работ по 10.1.1 - 10.1.8, при температуре (4 ± 1)°С, в колбах с притертыми пробками.

8.7 Перед проведением измерений температуру пробы приводят к температуре окружающей среды (7).

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Подготовка посуды

9.1.1 Всю посуду и вспомогательные материалы для отбора и хранения проб тщательно моют и очищают «хромовой смесью».

9.1.2 Приготовление «хромовой смеси»

17,0 г калия двухромовокислого взвешивают на технических весах, растворяют в 500 $см^3$ концентрированной азотной кислоты.

9.1.3 Проверка посуды на чистоту

Вымытую «хромовой смесью» посуду моют раствором натрия углекислого кислого, затем раствором соляной кислоты (приготовленной по п.9.2) и промывают дистиллированной водой. В вымытую таким образом посуду вносят 10 $см^3$ 0,0005 % раствора дитизона в хлороформе (приготовленного по п.9.3.4), встряхивают в течение (2 ± 0,1) минут. Операцию повторяют до тех пор, пока

не перестанет изменяться темно-зеленый цвет дитизона. После этого посуду промывают хлороформом и бидистиллированной водой.

9.1.4 Сливы водных слоев и растворителей после обработки посуды утилизируют в установленном порядке.

9.2 Приготовление раствора соляной кислоты (2:1)

В термостойкой посуде смешивают 50 $см^3$ дистиллированной воды, отмеренной мерным цилиндром вместимостью 50 $см^3$ и 100 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, отмеренной мерным цилиндром вместимостью 100 $см^3$.

Раствор хранят в стеклянной посуде.

Срок годности раствора – 6 месяцев.

9.3 Приготовление растворов дитизона

9.3.1 Очистка дитизона

1,00 г сухого дитизона (результат взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака) растворяют в 100 $см^3$ хлороформа и вносят в делительную воронку вместимостью 500 $см^3$. Добавляют 10 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты с массовой долей 3 % (п.9.13) и 100 $см^3$ водного раствора аммиака в объемном соотношении аммиак : вода (1:100), приготовленного по п.9.12. Смесь встряхивают в течение (2 ± 0,1) минут, затем дают отстояться для разделения слоев. Дитизон переходит в водный слой и окрашивает его в красновато-оранжевый цвет. Нижний хлороформный слой сливают в другую делительную воронку. При этом необходимо следить за тем, чтобы в оранжевом водном аммиачном растворе не осталось капель хлороформа (водный слой отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ через бумажный фильтр «белая лента», предварительно промытый раствором соляной кислоты с массовой долей 1 % и бидистиллированной водой). К хлороформному слою приливают новые порции раствора аммиака и аскорбиновой кислоты и содержимое воронки вновь встряхивают в течение (2 ± 0,1) минут. Операцию извлечения дитизона повторяют до тех пор, пока новые порции водно-аммиачного раствора не окрасятся в желтый цвет, (5 - 6 извлечений).

Аммиачные экстракты, содержащие дитизон, собирают вместе в делительную воронку вместимостью 500 $см^3$, и при помешивании, нейтрализуют соляной кислотой с объемным соотношением вода:кислота – (1:2) до тех пор, пока дитизон не выпадет в виде темных хлопьев, а цвет раствора из оранжевого не перейдет в бледно-зеленый.

Хлопья дитизона фильтруют через бумажный фильтр «белая лента», осадок на фильтре (2 – 3) раза промывают 10 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты с массовой долей 3 %, одновременно собирая его струей из сосуда для промывания в нижнюю часть фильтра, затем высушивают на воздухе в течение 24 часов, накрыв фильтровальной бумагой.

Сухой очищенный дитизон хранить в бюксе или пробирке с притертой пробкой в темном месте не более 1 года.

Все работы с дитизоном необходимо проводить в вытяжном шкафу.

9.3.2 Приготовление основного раствора дитизона с массовой долей 0,2 %

0,200 г воздушно-сухого дитизона (результат взвешивания регистрируют до третьего десятичного знака), очищенного по 9.3.1, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в небольшом количестве хлороформа и доводят объем раствора до метки хлороформом.

Раствор хранят в склянке из темного стекла под слоем раствора серной кислоты с массовой долей 1 %.

Срок хранения – 1 месяц при температуре (4 ± 1)°С.

9.3.3 Приготовление раствора дитизона с массовой долей 0,002 %

Отбирают 1,0 см^3 раствора дитизона с массовой долей 0,2 %, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, объем доводят до метки хлороформом.

Раствор используют свежеприготовленным.

9.3.4 Приготовление раствора дитизона с массовой долей 0,0005 %

Отбирают 1,25 см^3 раствора дитизона с массовой долей 0,2 %, вносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, объем доводят до метки хлороформом.

Раствор используют свежеприготовленным.

9.4 Очистка бидистиллированной воды

Проверяют чистоту бидистиллированной воды и при необходимости дополнительно очищают её дитизоном следующим образом.

В делительную воронку вместимостью 500 см^3 наливают 300 см^3 бидистиллированной воды, 15 см^3 раствора дитизона в хлороформе с массовой долей 0,0005 %, приготовленного по п.9.3.4, и встряхивают в течение (2 ± 0,1) мин. Если дитизон изменил свою первоначальную окраску, то экстракцию повторяют до тех пор, пока зеленый цвет дитизона не перестанет меняться. Затем в очищенную бидистиллированную воду цилиндром добавляют 10 см^3 хлороформа и встряхивают для очистки воды от следов дитизона. После расслоения бидистиллированную воду сливают в стеклянную бутыль.

Срок хранения очищенной воды – 1 сутки. По истечение этого срока проводят дополнительную проверку бидистиллированной воды на чистоту по описанной выше процедуре.

Для приготовления всех растворов и разбавлений используют очищенную бидистиллированную воду.

Растворы, приготовленные по п.п. 9.5; 9.7; 9.8; 9.9; 9.10; 9.12; 9.13, 9.14 проверяют на чистоту и, при необходимости, очищают таким же образом, как бидистиллированную воду.

9.5 Приготовление ацетатно-буферного раствора с pH=(4,6 ± 0,1)

9.5.1 Приготовление раствора натрия уксуснокислого с молярной концентрацией 2,0 моль/дм^3

Взвешивают на технических весах в стакане навеску 272,16 г натрия уксуснокислого 3-х водного, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, заполненную наполовину объема бидистиллированной водой. Хорошо растворяют перемешиванием и доводят до метки бидистиллированной водой.

Срок годности 2 месяца.

9.5.2 Приготовление раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией 2,0 моль/$дм^3$

11,4 $см^3$ ледяной уксусной кислоты (ρ=1,0503 г/$см^3$, мас.доля 99,8 %) помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, наполовину заполненную бидистиллированной водой, хорошо перемешивают и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Срок годности 2 месяца.

9.5.3 Приготовление ацетатно-буферного раствора

Смешивают 49,0 $см^3$ раствора уксуснокислого натрия с молярной концентрацией 2,0 моль/$дм^3$ и 51,0 $см^3$ раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией 2,0 моль/$дм^3$.

Приготовленный буферный раствор должен иметь pH = (4,6 ± 0,1). Контролируют по pH-метру. При необходимости доводят значение pH добавлением растворов уксуснокислого натрия или уксусной кислоты с молярной концентрацией 2,0 моль/$дм^3$.

Применяют свежеприготовленным.

9.6 Приготовление водного раствора индикатора метилового оранжевого с массовой долей 0,1 %

0,10 г метилового оранжевого (результат взвешивания результат взвешивания регистрируют до второго десятичного знака) количественно переносят в стакан вместимостью 100 $см^3$ и растворяют в 80 $см^3$ бидистиллированной воды, нагретой до температуры t = (80 ± 5)°C и предварительно очищенной по п.9.4, прибавляя её небольшими порциями. После охлаждения раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем раствора до метки очищенной бидистиллированной водой.

Срок годности 6 месяцев.

9.7 Приготовление раствора калия марганцовокислого с массовой долей 5 %

5,00 г калия марганцовокислого (результат взвешивания результат взвешивания регистрируют до второго десятичного знака) помещают в стакан вместимостью 250 $см^3$ и растворяют в 95,0 $см^3$ бидистиллированной воды. Для улучшения процесса растворения можно использовать магнитную мешалку.

Хранить в склянке из темного стекла. Срок хранения 6 месяцев.

9.8 Приготовление раствора железа (II) сернокислого с массовой долей 5 %

5,00 г железа (II) сернокислого (результат взвешивания результат взвешивания регистрируют до второго десятичного знака) растворяют в 95,0 см^3 бидистиллированной воды.

Хранят в склянке из темного стекла. Срок хранения 6 месяцев.

9.9 Приготовление раствора серной кислоты 4 :1

Смешивают 4 объема бидистиллированной воды и 1 объем концентрированной серной кислоты, осторожно приливая кислоту в воду.

Срок хранения раствора 6 месяцев.

9.10 Приготовление раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3

Раствор трилона Б с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 готовят из стандарт-титра согласно инструкции по применению или взвешивают на технических весах 37,22 г сухого трилона Б, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят объём раствора до метки бидистиллированной водой.

Раствор хранят в склянке из темного стекла 1 месяц.

9.11 Приготовление градуировочных растворов ионов ртути (Hg II)

9.11.1 Приготовление основного раствора иона ртути с массовой концентрацией иона ртути (Hg II) 1,00 мг/см^3

В качестве основного раствора иона ртути (Hg II) с массовой концентрацией 1,00 мг/см^3 используют ГСО состава раствора иона ртути по п.3.1 или аттестованную смесь.

9.11.1.1 Приготовление аттестованной смеси

Навеску 1,7080 г ртути азотнокислой 1-водной $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют, добавляя раствор азотной кислоты с массовой долей 2 % (без оксидов азота), и доводят объем раствора до метки этим же раствором кислоты.

Раствор азотной кислоты с массовой долей 2 % (без оксидов азота) готовят по ГОСТ 4517-87 «Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе».

Срок хранения 6 месяцев.

Аттестованному раствору иона ртути (II) приписывают абсолютную погрешность 0,01 мг/см^3.

9.11.2 Приготовление градуировочного раствора ртути с массовой концентрацией иона ртути (II) 0,01 мг/см^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 1,0 см^3 основного раствора иона ртути (II) (п.9.11.1), объем доводят до метки раствором азотной кислоты (без оксидов азота) с массовой долей 2 %.

Раствор готовят в день определения.

9.12 Приготовление водного раствора аммиака в объемном соотношении аммиак:вода - (1:100)

В 100 см^3 бидистиллированной воды вносят 1,0 см^3 аммиака. Раствор хорошо перемешивают.

Хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 месяцев.

9.13 Приготовление раствора аскорбиновой кислоты с массовой долей 3 %

3,00 г аскорбиновой кислоты (результат взвешивания регистрируют до второго десятичного знака) помещают в стакан вместимостью 100 см^3 и прибавляют 97,0 см^3 бидистиллированной воды.

Срок годности раствора 1 месяц.

9.14 Приготовление растворов серной и соляной кислот с массовой концентрацией 1 %

9.14.1 В термостойкий стакан вместимостью 500 см^3, предварительно заполненный 200 см^3 бидистиллированной воды, вносят (осторожно!), 2,9 см^3 концентрированной серной кислоты (ρ= 1,834 г/см^3) перемешивают и охлаждают. Затем добавляют 295 см^3 бидистиллированной воды.

Срок годности раствора 1 год.

9.14.2 В термостойкий стакан вместимостью 250 см^3 наливают 195 см^3 дистиллированной воды, а затем осторожно с помощью пипетки вместимостью 5 см^3 добавляют 4,4 см^3 концентрированной соляной кислоты (ρ = 1,19 г/см^3). Раствор хорошо перемешивают.

Хранят в полиэтиленовой посуде не более 3 месяцев.

9.15 Градуировка фотоколориметра

9.15.1 В мерные колбы вместимостью 100 см^3, предварительно заполненные наполовину объёма очищенной бидистиллированной водой, вносят градуировочные растворы в соответствии с таблицей 2.

9.15.2 Растворы в колбах доводят до метки бидистиллированной водой.

9.15.3 Количественно переносят растворы из колб в делительные воронки вместимостью 250 см^3 (последовательно).

9.15.4 В каждую воронку добавляют 5,0 см^3 ацетатно-буферного раствора, 5 см^3 раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3, хорошо перемешивают и добавляют пипеткой 10,0 см^3 раствора дитизона в хлороформе с массовой долей 0,002 %.

9.15.5 Экстрагируют содержимое каждой воронки в течение (2 ± 0,1) минуты, дают хорошо отстояться. После расслоения сливают органический слой в мерную колбу вместимостью 50 см^3.

9.15.6 В делительные воронки вносят еще 10 см^3 раствора дитизона и вновь проводят экстракцию. Повторяют экстракцию по п.9.15.5 до тех пор, пока дитизоновые экстракты не перестанут изменять темно-зеленый цвет.

9.15.7 Объем в колбах доводят до метки раствором дитизона с массовой долей 0,002 % и определяют оптическую плотность по отношению к хлоро-

форму в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны λ=(670 ± 10) нм.

Таблица 2 - Градуировочные растворы

№ градуировочного раствора	Вместимость пипетки, $см^3$	Объем добавленного градуировочного раствора, $см^3$	Массовая концентрация ртути в градуировочном растворе, $мг/см^3$	Содержание Hg (II), мг/пробе
1	2	3	4	5
1 поддиапазон				
1	-	0,0	0,0	0,00
2	1,0	1,0	0,01	0,01
3	2,0	2,0	0,01	0,02
4	5,0	4,0	0,01	0,04
5	5,0	5,0	0,01	0,05
6	10,0	6,0	0,01	0,06
7	10,0	8,0	0,01	0,08
8	10,0	9,0	0,01	0,09
9	10,0	10,0	0,01	0,10
2 поддиапазон				
10	10,0 и 1,0	11,0	0,01	0,11
11	10,0 и 2,0	12,0	0,01	0,12
12	10,0 и 5,0	15,0	0,01	0,15
13	25,0	18,0	0,01	0,18
14	20,0	20,0	0,01	0,20
15	25,0	25,0	0,01	0,25
16	25,0 и 5,0	30,0	0,01	0,30

9.15.8 Вычисляют истинное значение оптической плотности $Di_{ист}$ для каждого градуировочного раствора по формуле

$$Di_{ист.} = D_1 - Di_{раб} \quad (1)$$

где $Di_{раб.}$ – значение оптической плотности для соответствующего градуировочного раствора, измеренное по отношению к хлороформу;

D_1 – значение оптической плотности 1-го градуировочного раствора («холостая проба»), измеренное по отношению к хлороформу.

9.15.9 Повторяют операции по 9.15.1– 9.15.8 не менее 3 раз для каждого из поддиапазонов.

По полученным данным, методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент для каждого поддиапазона по формуле

$$K = \frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i \cdot D_i)}{\sum_{i=1}^{n} D_i^2} \quad (2)$$

где X_i – содержание иона ртути в i-ом градуировочном растворе, мг/пробе;
D_i – среднее значение истинной оптической плотности i-го градуировочного раствора.

9.15.10 Контроль стабильности градуировочного коэффициента проводят по трем градуировочным растворам, соответствующим (0,01; 0,05; 0,10) мг/пробе для 1 поддиапазона и (0,11; 0,18; 0,30) мг/ пробе для 2 поддиапазона.

По полученным данным вновь рассчитывают градуировочные коэффициенты К. При отклонении полученных значений от первоначальных более чем на 5 %, повторяют все операции по 9.15 и рассчитывают новый градуировочный коэффициент.

Градуировочные коэффициенты используют лишь в соответствующих диапазонах оптических плотностей.

Периодичность контроля при постоянной работе приборов - не реже одного раза в месяц, а также после поверки приборов, перемещения приборов, при использовании новой партии реактивов.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Проведение анализа проб с содержанием ртути более 0,1 %

10.1.1 Из пробы, объёмом не менее 500 см^3, отобранной согласно 8, отбирают (20,00±0,01) г пробы 2-3-х кратным зачерпыванием при тщательном перемешивании фарфоровой ложкой в термостойкую колбу вместимостью 250 см^3 (результат взвешивания регистрируют до второго десятичного знака).

10.1.2 Приливают пипеткой (осторожно!) 25,0 см^3 концентрированной азотной кислоты.

10.1.3 Присоединяют к колбе обратный холодильник, нагревают до кипения и кипятят в течение (15 ± 1) минут. Кипение не должно быть бурным во избежание выплескивания кислоты и пробы.

10.1.4 Пробу охлаждают до температуры (35 ± 5)°С, приливают цилиндром 50,0 см^3 серной кислоты (1:4) и по каплям раствор марганцовокислого калия с массовой долей 5 % до появления стойкой розовой окраски и выпадения бурого осадка окиси марганца. Затем добавляют еще 1,0 см^3 раствора марганцевокислого калия для избытка.

10.1.5 Подсоединяют к колбе обратный холодильник и кипятят обработанную таким образом пробу (25 ± 1) минут.

10.1.6 Охлаждают, омывают холодильник (15 – 20) см^3 бидистиллированной воды (внося её сверху), перемешивают и по каплям добавляют раствор железа (II) сернокислого с массовой долей 5 % до исчезновения розовой окраски.

10.1.7 Фильтруют полученную пробу через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 250 см^3. Осадок на фильтре по окончании фильтрации промывают двумя порциями бидистиллированной воды, объемом (20 – 25) см^3 каждая.

10.1.8 Объем раствора в колбе доводят до метки бидистиллированной водой.

Операции по 10.1.7, 10.1.8. составляют 1-е разведение.

10.1.9 Отбирают пипеткой 2,0 см^3 полученного по 10.1.1. – 10.1.8 раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой – 2-е разведение, кратность которого равна «50».

10.1.10 Из раствора, полученного по 10.1.9. отбирают аликвоту объемом (1 – 50) см^3, в зависимости от содержания ртути, помещают в стакан вместимостью 100 см^3, нейтрализуют раствором аммиака до pH=(4,4 ± 0,1), контролируя метиловым оранжевым.

10.1.11 Нейтрализованную пробу переносят в делительную воронку вместимостью 500 см^3, и проводят далее анализ по 9.15.4 – 9.15.7.

10.1.12 Значение оптической плотности для i-ой пробы вычисляют по формуле

$$Di_{.} = D_{хол} - Di_{раб.} \qquad (3)$$

где $Di_{раб}$ – значение оптической плотности для пробы, по отношению к хлороформу;

$D_{хол}$ – значение оптической плотности для «холостой» пробы, обработанной строго в аналогичных условиях с рабочей пробой, по отношению к хлороформу.

10.2 Проведение анализа проб с содержанием ртути менее 0,1 %

10.2.1 При определении содержания ртути в пробах с массовой долей менее 0,1 % проводят операции по 10.1.1–10.1.8.

10.2.2 Из раствора, полученного по 10.1.8. отбирают аликвоту объемом (1 – 50) см^3, в зависимости от содержания ртути, помещают в стакан вместимо-

стью 100 см^3, нейтрализуют раствором аммиака до pH=(4,4 ± 0,1), контролируя метиловым оранжевым.

10.2.3 Нейтрализованную пробу переносят в делительную воронку вместимостью 500 см^3, и проводят далее анализ по пп.9.15.4 – 9.15.7.

10.2.4 Значение оптической плотности для i-ой пробы вычисляют по формуле (3) п.10.1.12.

Определения по 10.1 и 10.2 проводят с двумя параллельными пробами.

10.3 Определение навески шлама в пересчете на сухое вещество

10.3.1 Фарфоровую чашку, вместимостью 100 см^3 считают доведенной до постоянной массы, если разница двух взвешиваний не превышает 0,0002 г. 20,000 г пробы (результат взвешивания записывают с точностью до третьего десятичного знака) тщательно перемешивают и помещают фарфоровой ложкой в чашку.

10.3.2 Выпаривают на водяной бане досуха (в вытяжном шкафу!).

10.3.3 Взвешивают на аналитических весах чашку с высушенной навеской (результат взвешивания регистрируют до третьего десятичного знака).

10.3.4 Рассчитывают массу навески шлама, используемую для анализа, в пересчете на сухое вещество по формуле

$$a = m_2 - m_1, \qquad (4)$$

где m_1 – масса пустой чашки, г;

m_2 – масса чашки с высушенной пробой шлама, г.

11 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Массовую долю ртути общей, X, %, при содержании её в анализируемой пробе свыше 0,1 %, рассчитывают по формуле

$$X = \left(\frac{D \cdot K \cdot V_{1м.к.} \cdot 100}{a \cdot V_{экстр.} \cdot 1000} \right) \cdot k \qquad (5)$$

где D – оптическая плотность пробы (10.1.12);

K– градуировочный коэффициент для каждого поддиапазона, рассчитанный по 9.15.9;

$V_{1м.к}$ – объем мерной колбы, используемой для 1-го разведения по 10.1.8, см^3;

K – кратность 2-го разведения по п.10.1.9;

$V_{экстр}$ – объем аликвоты 2-го разведения по 10.1.10, вносимый в делительную воронку для экстракции, по 10.1.11, см^3;

a – навеска шлама в пересчете на сухое вещество, вычисленная по 10.3.4, г.

11.2 Массовую долю ртути общей, X, %, при содержании её в анализируемой пробе менее 0,1%, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{D \cdot K \cdot V_{1\,м.к.} \cdot 100}{a \cdot V_{1\,экстр} \cdot 1000} \quad (6)$$

где D – оптическая плотность пробы (п. 10.1.12);

K – градуировочный коэффициент для каждого поддиапазона, рассчитанный по 9.15.9;

$V_{1м.к}$ – объем мерной колбы, используемой для 1-го разведения по 10.1.8, $см^3$;

$V_{1экстр}$ – объем аликвоты по п.10.2.2, вносимый в делительную воронку для экстракции, по10.2.3, $см^3$;

a – навеска шлама в пересчете на сухое вещество, вычисленная по п.10.3.4, г.

11.3 За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r \quad (7)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных определений массовой доли ртути общей, %;
r – значение предела повторяемости (таблица 1), %.

11.4 Если условие (7) не выполняется, получают еще два результата в полном соответствии с данной методикой. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие

$$\frac{4 \cdot |X_{max} - X_{min}| \cdot 100}{(X_1 + X_2 + X_3 + X_4)} \le CR_{0,95}(n) \quad (8)$$

где X_{max}, X_{min} – максимальное и минимальное значения массовой доли ртути общей из полученных четырех результатов параллельных определений, %;

$CR_{0.95}(n)$ – значение критического диапазона для уровня вероятности P=0,95 и n – результатов определений.

$$CR_{0.95} = f(n) \cdot \sigma_r$$

Для n=4

$$CR_{0.95} = 3.6 \cdot \sigma_r \quad (9)$$

Если условие (8) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями МВИ.

11.5 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{X} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}, \text{ при P=0,95}$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми (11.3 - 11.4), %.

±δ – границы относительной погрешности измерений, % (таблица 1).

Если полученный результат измерений ртути общей ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, производят следующую запись: «массовая доля ртути общей менее 0,04 % (более 25,0 %)».

12 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

а) при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

б) при проверке совместимости результатов измерений, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации лабораторий, при проведении процедур подтверждении компетентности аккредитованных лабораторий, при арбитражных измерениях).

Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости каждая лаборатория использует пробы, оставленные на хранение (резервные пробы).

Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле

$$\frac{2 \cdot \left| X_{cp1} - X_{cp2} \right| \cdot 100}{(X_{cp1} + X_{cp2})} \le CD_{0,95} \qquad (10)$$

где X_{cp1}, X_{cp2} - средние значения массовой доли ртути, полученные в первой и второй лабораториях, %;

$CD_{0,95}$ - значение критической разности, %, которое рассчитывают по формуле

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - r^2 \cdot (1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}} \qquad (11)$$

где R - предел воспроизводимости, %, R =2,77$б_R$;

где $б_R$ – показатель воспроизводимости, % (таблица 1);

r - предел повторяемости, % (таблица 1);

n - количество параллельных определений.

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата измерений, проводимых двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их среднее арифметическое значение. Если критическая разность превышена, то выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (5.3.3).

При разногласиях руководствуются ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (5.3.4).

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики проводят по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений», используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности по 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и показателя правильности по 6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

ВНИИМС

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО–ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

119361 Москва, Озёрная ул., д. 46 E-mail: gost.e-ecolog.ru Тел. (095) 437 9419
Факс: (095) 437 5666

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 21-05

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

Методика выполнения измерений содержания ртути общей в твёрдых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях фотометрическим методом с дитизоном

Методика выполнения измерений содержания ртути общей в твёрдых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях фотометрическим методом с дитизоном, разработанная НТФ "Хромос" и ОАО "Каустик", аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–96 и ГОСТ Р ИСО 5725–2002 (Части 1-6).

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований МВИ.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на обороте настоящего свидетельства.

При реализации методики в лаборатории обеспечивают контроль стабильности результатов анализа на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности и показателя правильности.

Дата выдачи *22 апреля 2005 года*

Заместитель директора В. Н. Яншин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Диапазон измерений массовой доли ртути общей, %	Показатель точности (границы относительной погрешности) ±δ, %, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, P=0,95, n=2
От 0,040 до 25 вкл.	10	4	5	11

Начальник сектора О. Л. Рутенберг

gost.e-ecolog.ru