ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»



Г.М. Цветков

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 АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 16.2.2:2.3.25-02

Методика допущена к применению в сфере государственного регулирования

Номер в реестре аттестованных методик Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2005.01756



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 **№ 19-05 от 28 марта 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. 01756.**

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

Уникальный 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 измерения содержания ртути общей в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях природных и искусственно созданных водоемов атомно-абсорбционным методом.

Диапазон измерений массовой доли ртути (по сухому веществу) 0,05 мг/кг - 300 мг/кг, в том числе:

- в пробах осадков, активного ила – (0,05 - 120) млн$^{-1}$ (мг/кг);
- в пробах шлама, отходов – (10 – 300) млн$^{-1}$ (мг/кг);

При влажности пробы более 90% результаты анализа выражают вединицах массовой концентрации - мг/дм^3.

Мешающее влияние оказывают содержащиеся в пробе растворенные нефтепродукты с температурой кипения свыше 200°С в концентрации свыше 25 мг/дм^3, а также присутствие видимой пленки нефтепродуктов.

2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с методикой анализа значение погрешности (и её составляющих) результатов анализа не превышает значений, приведенных в таблице 1, для соответствующих диапазонов измерений.

Таблица 1 - Метрологические характеристики

Диапазон измерений содержания ртути общей, млн$^{-1}$ (мг/кг), мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности) ±δ, %, при Р=0,95	Показатель повторяе-мости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относитель-ное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, Р=0,95, n=2
От 0,05 до 300 вкл.	25	6,5	12	18

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

3.1 Средства измерений

3.1.1 Атомно-абсорбционный спектрофотометр, любого типа (например анализатор ртути модели "Юлия-2" по ТУ 95-1906-89, модели «Юлия-5КМ» по ТУ 414217001-12974799-03) обеспечивающий измерения при длине волны 253,7 нм.

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

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

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

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

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

3.1.7 Дозаторы пипеточные ДПВ 1-1-10 по ТУ 9452-001-33189998-95.

3.1.8 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 P=0,95.

3.2 Вспомогательное оборудование и посуда

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.

3.2.2 Стаканчики для взвешивания СВ-14/8, СВ-24/10 (бюксы) по ГОСТ 25336-82.

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

3.2.4 Колбы конические Кн-1-50-29/32 ТХС по ГОСТ 25336-82.

3.2.5 Стаканы В-1-100 ТС, В-1-250 ТС по ГОСТ 25336-82.

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

3.2.7 Аппарат для встряхивания проб.

3.2.8 Баня песчаная.

3.2.9 Плитка электрическая закрытого типа по ГОСТ 14919-83.

3.2.10 Емкости стеклянные для отбора и хранения проб, вместимостью не менее 1000 см^3.

3.2.11 Часы или таймер.

3.3 Реактивы и материалы

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

3.3.2 Гидроксиламина гидрохлорид (гидроксиламин солянокислый), квалификации "ч.д.а." по ГОСТ 5456-79.

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

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

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

3.3.6 Олово двухлористое 2-водное, квалификации "ч.д.а" по ТУ 6-09-5393-88.

3.3.7 Серная кислота, квалификации «х.ч» по ГОСТ 4204-77.

3.3.8 Соляная кислота, квалификации «х.ч» по ГОСТ 3118-77.

3.3.9 Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 51999-2002 или ГОСТ 5962-2013.

3.3.10 Хлорная кислота, квалификации "х.ч" по ТУ 6-09-2878-84.

3.3.11 Этиловый эфир уксусной кислоты квалификации "х.ч" по ГОСТ 22300-76.

3.3.12 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

3.3.13 Уголь активированный по ГОСТ 6217-74.

3.3.14 Силикагель - индикатор по ГОСТ 8984-75.

3.2.15 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 2642-001-68085491-2011.

3.3.16 Салфетки батистовые.

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 восстановлении ртути (II) до металлического состояния путем обработки хлоридом олова (II) с последующей отгонкой ртути током газа при комнатной температуре и ее анализом в моноатомном парообразном состоянии методом беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии при длине волны 253,7 нм.

Минерализация пробы проводится с целью полного извлечения солей ртути и устранения мешающего влияния органических составляющих проб.

Примечание - При содержании ртути в пробах осадков, активного ила более 1,2 мг/кг, в пробах шламов, отходов более 30 мг/кг проводят разбавление минерализованной пробы.

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. (он для работы именно со ртутью, нга соединения со ртутью не распротсраняентся)
- 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 химическое образование и (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 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 И ПОДГОТОВКА 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 другими нормативными документами утвержденными и применяемыми в установленном порядке.

8 ОТБОР И ПОДГОТОВКА 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 другими нормативными документами утвержденными и применяемыми в установленном порядке.

8.2 Отбор проб технологических отходов

Пробы жидких технологических отходов отбирают с учетом конструкций технологического оборудования, аппаратов, емкостей временного накопления и хранения.

Пробы с технологических площадок накопления и временного хранения твердых, сыпучих отходов отбирают с учетом конструктивных особенностей (глубины, объема, доступности) послойно и не менее чем с пяти точек.

Общий объем отобранных жидких проб должен быть не менее 2 $дм^3$.

Общая масса отобранных твердых проб должна быть не менее 1 кг

Примечание - Если технологическим регламентом предусмотрены иные требования к отбору проб из технологического оборудования, то пробы отбирают с учетом

этих требований, а так же с учетом требований к материалу пробоотборников, емкостей для хранения проб, герметичности и т.д.

8.3 Транспортировка и хранение проб.

При транспортировке пробы предохраняют от нагревания.

Пробы хранят в стеклянных сосудах с плотно закрывающейся крышкой не более 1 суток при температуре (4 ± 1) °С или 30 суток после проведения работ по 10.3 при температуре (4 ± 1) °С в колбах с притертыми пробками.

8.4 Подготовка представительной пробы твердых объектов (почв, грунтов, отходов, осадков, шламов и т.д.).

8.4.1. Пробы твердых объектов (отходов, осадков и шламов с иловых и шламовых площадок и т.д.), отобранные в соответствии с 8.1, 8.2, тщательно измельчают и перемешивают до однородного состояния следующим образом:

объединенную пробу (не менее 1 кг) тщательно перемешивают перекатыванием на гладкой, гибкой и плотной подстилке (клеёнка, полиэтиленовая пленка), разравнивают совком, а затем осматривают и разрыхляют. В случае обнаружения частиц крупных частиц их измельчают с помощью пестика, шпателя, режут ножницами и т.д. до достижения размера менее 10 мм.

Примечания

1 Процедуры оценки размеров частиц регламентируют внутренними документами лаборатории в зависимости от специфики анализируемых объектов (рассев на ситах, оптические анализаторы, палетки – шаблоны, измерительные лупы и т.п.).

2 При наличии в пробах крупных неизмельчаемых объектов, непригодных для приготовления водных вытяжек, их изымают из пробы, и, при необходимости, проводят процедуры получения смывов, которые регламентируют внутренними документами лаборатории в зависимости от специфики объектов.

3 При анализе твёрдых сухих проб , не поддающихся измельчению в соответствии с процедурами, приведёнными в п. 8.4.1, процедуры измельчения проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 11454-15

8.4.2 Подготовленную по 8.4.1 пробу делят на две части. Одну из частей (не менее 0,5 кг) возвращают в ёмкость для хранения в качестве резервной пробы (срок и условия хранения в соответствии с 8.3), а оставшуюся часть (не менее 0,5 кг) пробы сокращают методом квадратирования. Для этого тщательно перемешанную пробу разравнивают на гладкой ровной поверхности на клеенке (или полиэтиленовой пленке) и делят на равные квадраты (6-9 квадратов). Затем из центра квадратов отбирают примерно одинаковые количества пробы, обеспечивая захват всей толщины слоя, и объединяют их. Масса представительной пробы должна составлять не менее 120 г.

8.5 Подготовка проб жидких и пастообразных объектов (отходов, осадков, шламов и т.д.)

Пробы жидких и пастобразных объектов (отходов, осадков, шламов и т.д.), отобранные в соответствии с 8.1, 8.2, тщательно гомогенизируют и отбирают не менее 500 $см^3$ представительной пробы для анализа. Такой же объём пробы отбирают и хранят в качестве резервной (срок и условия хранения в соответствии с 8.3).

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Приготовление раствора для разбавления

9.1.1 Приготовление основного раствора бихромата калия с массовой концентрацией 40 $г/дм^3$

40,00 г бихромата калия (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака), высушенного в течение 2-х часов при температуре (140 ± 2)°С, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в склянке из темного стекла до внешних изменений.

9.1.2 Приготовление рабочего разбавляющего раствора

В мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ помещают (250 – 300) $см^3$ дистиллированной воды, пипеткой вносят 50 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, пипеткой вместимостью 5 $см^3$ вносят 5 $см^3$ раствора бихромата калия с массовой концентрацией 40 $г/дм^3$ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Раствор готовят в день определения.

9.2 Приготовление градуировочных растворов ртути

9.2.1 Приготовление основного градуировочного раствора ртути с массовой концентрацией 0,1 $мг/см^3$

Раствор готовят из ГСО (например, ГСО 7343-96). Пипеткой вместимостью 5 $см^3$ отбирают 5 $см^3$ стандартного раствора с массовой концентрацией 1 $мг/см^3$, переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и доводят объем раствора до метки рабочим разбавляющим раствором.

Срок хранения – не более 3-х месяцев.

9.2.2 Приготовление градуировочного раствора ртути с массовой концентрацией 0,01 $мг/см^3$

Пипеткой помещают 10 $см^3$ основного градуировочного раствора в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем раствора до метки рабочим разбавляющим раствором.

Срок хранения – не более 1 месяца

9.2.3 Приготовление градуировочного раствора ртути с массовой концентрацией 0,001 мг/см^3

Пипеткой помещают 10 см^3 основного градуировочного раствора в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят объем раствора до метки рабочим разбавляющим раствором.

Используют только свежеприготовленный раствор.

9.3 Приготовление раствора соляной кислоты (1:1)

Для приготовления раствора соляной кислоты с соотношением объемных долей – вода:соляная кислота (1:1) в термостойкой колбе смешивают отмеренные мерным цилиндром равные объемы концентрированной соляной кислоты и дистиллированной воды. Медленно перемешивают и охлаждают.

Раствор устойчив в течение 6 месяцев.

9.4 Приготовление раствора олова двухлористого с массовой долей 20%

20,00 г олова двухлористого (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) переносят в стакан и растворяют в (30 – 40) см^3 раствора соляной кислоты (1:1). Нагревают на плитке до полного растворения (но не кипятят!), дают остыть, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки раствором соляной кислоты (1:1).

Раствор готовят в день применения.

9.5 Приготовление раствора гидроксиламина солянокислого с массовой долей 10 %

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 с небольшим количеством дистиллированной воды добавляют навеску 10,00 г гидроксиламина солянокислого. Раствор доводят до 90 см^3 дистиллированной водой.

Раствор устойчив в течение трех месяцев.

9.6 Приготовление раствора перманганата калия с массовой долей 5%

5,00 г перманганата калия (результат взвешивания записывают с точность до второго десятичного знака) количественно переносят в химический стакан, вместимостью 250 см^3 с помощью 95 см^3 бидистиллированной воды и пипеткой вместимостью 0,5 см^3 добавляют 0,5 см^3 концен-

трированной соляной кислоты. Перемешивают на магнитной мешалке до полного растворения перманганата калия. Раствор хранят в склянке из темного стекла не более одного года.

9.7 Определение влажности

Пробу твердых отходов осадков, активного ила массой (15 – 50) г помещают в заранее высушенный, взвешенный и пронумерованный бюкс и плотно закрывают крышкой. Пробу взвешивают в закрытом бюксе. Жидкие пробы предварительно упаривают на водяной бане. Бюкс открывают и вместе с крышкой помещают в нагретый сушильный шкаф. Пробу высушивают до постоянной массы при температуре (105 ± 2)°С в течение 5 часов.

После каждого высушивания пробу в бюксе охлаждают в эксикаторе с хлористым кальцием до температуры помещения и взвешивают. Пробу высушивают до получения разности масс осадка в бюксе при двух последующих взвешиваниях не более 0,02 г.

Если при повторном взвешивании наблюдается увеличение массы, то за результат принимают наименьшую массу.

Влажность анализируемой пробы W, в долях единицы, вычисляют по формуле

$$W = (m_1 - m_2)/m_1 \quad (1)$$

где m_1 - масса влажной пробы, (разность масс бюкса (фарфоровой чашки) с влажным осадком и пустого бюкса (фарфоровой чашки) г;

m_2 - масса пробы, высушенной при (105 ± 2)°С, (разность масс бюкса (фарфоровой чашки) с высушенной пробой и пустого бюкса (фарфоровой чашки) г.

9.8 Градуировка атомно-абсорбционного спектрофотометра

Градуировку выполняют отдельно по каждому типу пробы.

9.8.1 Подготовка градуировочных растворов для определения содержания ртути в осадках, активном иле, донных отложениях

Не содержащие ртуть навески осадков, активного ила, донных отложений, массой 1 г (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) помещают в конические колбы вместимостью 50 $см^3$. Вносят последовательно градуировочный раствор с массовой концентрацией ртути 0,001 $мг/см^3$ в соответствии с таблицей 2, перемешивают и оставляют на 1 час для полного распределения ионов ртути в пробе.

Таблица 2 - Градуировочные растворы (осадки, активный ил , донные отложения)

№ градуировочного раствора	Вместимость пипетки, $см^3$	Объем градуировочного раствора, $см^3$	Содержание ионов ртути, мкг/1 г пробы
1	-	0,0	0,0
2	0,1	0,05	0,05
3	0,1	0,1	0,1
4	0,5	0,2	0,2
5	0,5	0,4	0,4
6	0,5	0,5	0,5
7	1,0	0,6	0,6
8	1,0	0,8	0,8
9	1,0	0,9	0,9
10	1,0	1,0	1,0
11	2,0	1,2	1,2

Колбы закрывают пришлифованными пробками с отверстием диаметром (1 – 2) мм и к каждой присоединяют воздушный холодильник длиной (30 – 35) см. Через холодильник вносят последовательно по 15 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, по 2 $см^3$ концентрированной серной кислоты и по 1 $см^3$ концентрированной хлорной кислоты. Холодильник прикрывают центрифужной пробиркой. Пробы оставляют на 12 часов, а затем нагревают на песчаной бане в течение 4 часов, не допуская интенсивного выделения паров оксидов азота. Охлажденные до комнатной температуры пробы отфильтровывают через обеззоленный фильтр "белая лента" в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$, промывая осадок на фильтре небольшими порциями дистиллированной воды и смывая пробирку и воздушный холодильник. Доводят объем кислотной вытяжки до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Выполнение измерений проводят по п.10.3.

9.8.2 Подготовка градуировочных растворов для измерения содержания ртути в твердых отходах и шламах промышленных сточных вод

Не содержащие ртуть навески шлама массой 1 г (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) помещают в конические колбы вместимостью 50 $см^3$. Вносят последовательно градуировочный раствор с массовой концентрацией ртути 0,01 $мг/см^3$ в соответствии с таблицей 3, перемешивают и оставляют на 1 час для полного распределения ионов ртути в пробе.

Таблица 3 - Градуировочные растворы (твердые отходы и шламы)

№ градуировочного раствора	Вместимость пипетки, $см^3$	Объем градуировочного раствора, $см^3$	Содержание ионов ртути, мкг/1 г пробы
1	-	0,0	0,0
2	0,1	0,05	0,5
3	0,1	0,1	1,0
4	0,5	0,5	5,0
5	1,0	0,9	9,0
6	2,0	1,2	12,0
7	2,0	1,5	15,0
8	2,0	1,8	18,0
9	2,0	2,0	20,0
10	5,0	2,5	25,0
11	5,0	3,0	30,0

Закрывают колбы пришлифованными пробками с отверстием диаметром (1 – 2) мм и далее проводят минерализацию по п.9.7.1. Затем охлажденные до комнатной температуры пробы отфильтровывают через обеззоленный фильтр "белая лента" в мерные колбы вместимостью 250 $см^3$, промывая осадок на фильтре небольшими порциями дистиллированной воды и смывая пробирку и воздушный холодильник дистиллированной водой. Доводят объем кислотной вытяжки до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Выполнение измерений проводят по п.10.3.

В качестве холостой пробы (п.п.9.8.1, 9.8.2) используют навеску твердых отходов, осадка, шлама, активного ила, донных отложений, не содержащую ртуть.

9.8.3 Подготовка анализатора ртути к работе

Установку и эксплуатацию приборов (блока анализатора ртути и иономера) проводят строго в соответствии с инструкциями по их эксплуатации.

Нажимают кнопку включения сети на анализаторе, при этом должен засветиться индикатор включения прибора. Включают измерительный блок (иономер).

Зажигают лампу анализатора, для чего кратковременно, в течение (0,5 - 1,0) с, несколько раз нажимают кнопку запуска лампы. Открывают шторку и по свечению в кювете убеждаются в загорании лампы.

Закрывают шторку и проверяют на измерительном приборе установку нуля. Для иономера проверку установки нуля производят на диапазоне"4-9", предварительно нажав клавишу mV.

Открывают шторку и вращением ручки ГРУБО анализатора устанавливают на иономере стрелку прибора около середины основной шкалы (на цифровом табло измерительного блока цифру в интервале 50 - 60), после чего дают приборам прогреться в течение 30 минут.

9.8.4 Градуировка анализатора ртути

В пробирки с притертой пробкой для проб пипеткой помещают по 2,7 $см^3$ градуировочных растворов. В каждую из пробирок непосредственно перед измерением добавляют по 3 капли раствора гидроксиламина солянокислого, затем пипеткой добавляют 0,3 $см^3$ олова двухлористого.

Измеряют значение поглощения для каждого градуировочного раствора 3 раза.

Рассчитывают среднее арифметическое трёх значений выходного сигнала иономера в (относительных единицах) по каждому раствору, отличающихся между собой не более чем на 5 % от минимального и максимального значения шкалы прибора, включая холостой опыт.

Расчет производят по формулам

$$\overline{J_0} = \frac{\sum_{i=1}^{3} J_{0i}}{3} \quad (2)$$

$$\overline{J_i} = \frac{\sum_{i=1}^{3} J_i}{3} \quad (3)$$

где J_{0i} - результат i-го измерения для холостой пробы, в относительных единицах;

J_i - результат i-го измерения для градуировочных растворов, в относительных единицах.

Вычисляют поглощение $\overline{T_i}$ i-го градуировочного раствора с учетом результата измерения холостой пробы по формуле

$$\overline{T_i} = \overline{J_0} - \overline{J_i} \quad (4)$$

где $\overline{J_0}$ - среднее арифметическое результатов измерений для холостой пробы в относительных единицах;

$\overline{J_i}$ - среднее арифметическое результатов измерений анализируемой пробы в относительных единицах.

По полученным данным методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент по формуле

$$K = \frac{\sum_{i=1}^{n}(\overline{X_i} \cdot \overline{T_i})}{\sum_{i=1}^{n}\overline{T_i}} \quad (5)$$

где X_i - концентрация i-го градуировочного раствора в пробе, мкг/г.

Контроль стабильности градуировочного коэффициента проводят при постоянной работе приборов не реже одного раза в месяц, при периодической работе - перед началом проведения работ, а также после ремонта или перемещения приборов, при переходе на использование новой партии реактивов. При отклонении градуировочного коэффициента более чем на 10 % от установленного ранее, градуировку прибора выполняют заново.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Порядок работы на анализаторе

Газодинамическую схему анализатора монтируют согласно рис.1. (Приложение А)

Включают микрокомпрессор. Проверяют герметичность газодинамической системы анализатора. Для этого ручку MIN-MAX на передней панели анализатора устанавливают в крайнее левое положение, в пробирки с барботерами наливают по (2 – 3) $см^3$ воды. Пережимают воздуховод, идущий к пробирке 5 (рис 1). После пережатия воздуховода должно полностью прекратиться барботирование в пробирке с барботером для пробы, что свидетельствует о герметичности газодинамической системы анализатора.

Выключают микрокомпрессор, выливают воду из пробирок.

В процессе эксплуатации следят за чистотой кюветы, пробирок, барботеров и кварцевых стекол. Для этого ежемесячно проводят чистку смесью, состоящей из 0,085 $дм^3$ этилового эфира и 0,015 $дм^3$ спирта этилового - ректификата с помощью батистовой салфетки.

Ежемесячно производят заряд аккумуляторов в течение (10 – 12) часов согласно инструкции по эксплуатации к прибору.

10.2 Проведение минерализации пробы

Взвешивают 1 г анализируемой пробы, помещают ее в коническую колбу вместимостью 50 $см^3$, закрывают пришлифованной пробкой с от-

верстием диаметром (1 – 2) мм и присоединяют воздушный холодильник длиной (30 – 35) см. Минерализацию пробы проводят в соответствии с п.9.8.1.

Параллельно определяют влажность исследуемой пробы (п.9.7).

При влажности пробы более 90% для анализа отбирают не менее 1 $дм^3$ анализируемой пробы.

10.3 Выполнение измерений

На иономере нажимают клавишу "4-9" и при нажатой клавише "mV" ручками ГРУБО и ТОЧНО устанавливают стрелку прибора на цифру 100 по верхней шкале. При работе в диапазоне "4-9" оцифровка "0 - 100" иономера соответствует диапазону (40 – 90) относительных единиц пропускания через стеклянную кювету энергии спектральной линии ртути.

Помещают в пробирку (5) (рис. 1 приложение А) с барботером 5 $см^3$ раствора перманганата калия.

В пробирки с притертой пробкой для проб пипеткой вместимостью 5 $см^3$ помещают по 2,7 $см^3$ анализируемой пробы. В каждую из пробирок непосредственно перед измерением добавляют по 3 капли раствора гидроксиламина солянокислого, затем пипеткой вместимостью 1 $см^3$ добавляют 0,3 $см^3$ олова двухлористого. Выполняют измерение концентрации ртути в анализируемой пробе.

Выполняют два параллельных определения.

Аналогично проводят измерение холостой пробы (2,7 $см^3$ минерализованной вытяжки холостой пробы). Между определениями ополаскивают пробирку раствором для разбавления, для удаления остатков пробы и двухлористого олова.

Оптическая плотность холостой пробы должна соответствовать значению оптической плотности, определенной для градуировочного раствора, не содержащего ртуть при которых строился градуировочный график, но не ниже 84,0. В противном случае необходимо заменить реактивы или использовать бидистиллированную воду.

Измерения выполняют 3 раза. Рассчитывают среднее арифметическое 3-х значений выходного сигнала иономера в относительных единицах.

10.4 Дополнительное разбавление пробы

В случае получения результатов анализа проб донных отложений, осадков, активного ила, превышающих диапазон градуировки по п.9.7.1, проводят дополнительное разбавление кислотной вытяжки в 100 раз. Используя рабочий разбавляющий раствор.

В случае получения результатов анализа проб твердых отходов, шламов, превышающих диапазон градуировки по п.9.7.2, проводят дополнительное разбавление кислотной вытяжки в 10 раз, используя рабочий разбавляющий раствор.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Определение содержания ртути

11.1.1 При влажности пробы менее 90 % массовую долю ртути, X, млн$^{-1}$ (мг/кг), определяют по формуле

$$X = T \cdot K / m_2 \quad (6)$$

где T - поглощение, соответствующее содержанию ртути в относительных единицах;

K - градуировочный коэффициент, рассчитанный по п.9.7.4 (для каждого вида объекта);

m_2 - масса навески пробы (сухой), г, определенной по п.9.6.

11.1.2 При влажности пробы более 90 % массовую концентрацию ртути, X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = T \cdot K / V_{пр.} \quad (7)$$

где $V_{пр}$ - объем анализируемой пробы, см^3.

Если раствор, полученный при минерализации пробы, был разбавлен, необходимо результат анализа умножить на кратность разбавления.

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

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r \quad (8)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных определений содержания ртути, млн$^{-1}$ (мг/кг), (мг/дм^3);

r – значение предела повторяемости (таблица 1), %.

11.1.4 Если условие (8) 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

$$\frac{4 \cdot |X_{max} - X_{min}| \cdot 100}{(X_1 + X_2 + X_3 + X_4)} \leq CR_{0,95}(n) \quad (9)$$

где X_{max}, X_{min} – максимальное и минимальное значения содержания ртути из полученных четырех результатов параллельных определений, млн$^{-1}$ (мг/кг), (мг/дм^3);

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

$$CR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma_r$$

Для n=4

$$CR_{0,95} = 3,6 \cdot \sigma_r \quad (10)$$

Если условие (9) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями МВИ.

11.1.5 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 (п.п.11.1.3-11.1.4), млн$^{-1}$ (мг/кг), (мг/дм^3).

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

Если полученный результат анализа ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, производят следующую запись в журнале: «содержание ртути менее 0,05 мг/дм^3 (млн$^{-1}$, мг/кг) (более 120 или 300 мг/дм^3(млн$^{-1}$, мг/кг))».

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

$$\frac{2 \cdot \left| X_{cp1} - X_{cp2} \right| \cdot 100}{(X_{cp1} + X_{cp2})} \leq CD_{0,95} \qquad (11)$$

где X_{cp1}, X_{cp2} - средние значения массовой массовой концентрации (массовой доли) ртути общей, полученные в первой и второй лабораториях, мг/дм^3 (млн$^{-1}$, мг/кг) ;

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

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - r^2 \cdot \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)} \qquad (12)$$

где R - предел воспроизводимости, %, $R = 2{,}77 \cdot \sigma_R$,
где σ_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 осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности по п.6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6 и показателя правильности по п.6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполнения 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ СХЕМА АНАЛИЗАТОРА РТУТИ

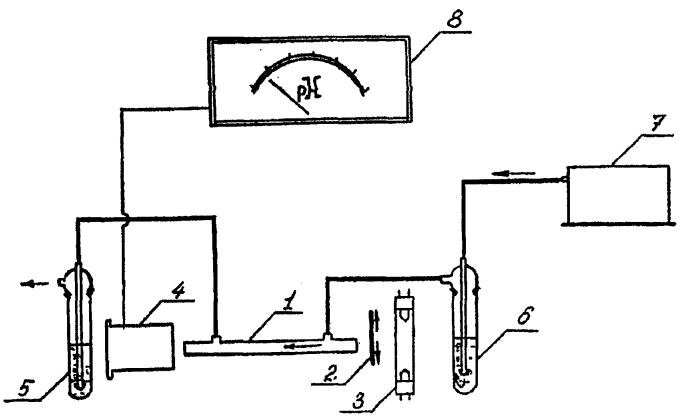


Рисунок А.1

1 – кювета; 2 – шторка лампы; 3 – лампа; 4 – фотоэлемент;
5 – пробирка с барботером для поглощения отработанной ртути;
6 – пробирка с барботером для пробы; 7 – микрокомпрессор;
8 – измерительный блок (иономер)

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 № 19-05

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

Методика выполнения измерений содержания ртути общей в твёрдых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях атомно-абсорбционным методом

Методика выполнения измерений содержания ртути общей в твёрдых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях атомно-абсорбционным методом, 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 *28 марта 2005 года*

Заместитель директора В. Н. Яншин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Диапазон измерений содержания ртути общей, мг/кг (мг/дм^3)	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 0,05 до 300 вкл.	25	6,5	12	18

Начальник сектора О. Л. Рутенберг

gost.e-ecolog.ru