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

МАССОВОЙ ДОЛИ ЗОЛЫ В ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ, ОСАДКАХ, ШЛАМАХ, АКТИВНОМ ИЛЕ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.29-02

Методика допущена к применению в сфере государственного регулирования

Номер в реестре аттестованных методик Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2005.01760



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 **№ 23-05 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.1.31.2005.01760.**

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 выполнения измерений массовой доли золы (зольности) в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном или очистных сооружений, донных отложениях природных и искусственно созданных водоемов гравиметрическим методом в диапазоне от 5,0 % до 100,0 %.

2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

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

Таблица 1- Метрологические характеристики

Диапазон измерений массовой доли золы, %	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) ±Δ, масс. доля, %, при P=0,95	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, масс. доля, %
От 5 до 100 вкл.	2	1

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

3.1 Средства измерений

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

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

3.2 Вспомогательное оборудование и посуда

3.2.1 Печь муфельная лабораторная с терморегулятором (например СНОЛ), позволяющая поддерживать температуру нагрева (600±10) °С.

3.2.2 Сушильный шкаф с терморегулятором и термометром (например ШСС или СНОЛ), позволяющий поддерживать температуру нагрева (105±2) °С.

3.2.3 Воронка Бюхнера по ГОСТ 9147-80.

3.2.4 Колба Бунзена по ГОСТ 25336-82.

3.2.5 Тигли по ГОСТ 9147-80.

3.2.6 Эксикатор 1-250 по ГОСТ 25336-82.

3.2.7 Баня водяная лабораторная обеспечивающая поддержание температуры до (100±5) °С.

3.2.8 Насос водоструйный вакуумный по ГОСТ 25336-82.

3.2.9 Емкости стеклянные (пластиковые) или пакеты пластиковые для отбора и хранения проб, вместимостью не менее 1000 $см^3$.

3.2.10 Часы или таймер.

3.3 Реактивы и материалы

3.3.1 Кальций хлористый кальцинированный гранулированный по ГОСТ 450-77.

3.3.2 Силикагель технический ГОСТ 3956-76

3.3.3 Вазелин медицинский по ГОСТ 3582-84.

3.3.4 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

3.3.5 Фильтры бумажные 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 весовом измерении массы золы оставшейся после прокаливания при температуре (600 ± 10) °С почв, грунтов, донных отложений, ила, осадков сточных вод, шламов, твердых и жидких отходов производства и потребления.

Массовую долю золы определяют как отношение массы остатка после прокаливания пробы к массе сухой пробы, взятой для анализа.

Пробой считают непосредственно твёрдый объект анализа или остаток на фильтре после фильтрации жидких объектов анализа.

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.

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 других нормативных документов, утвержденных и применяемых 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 не консервируют. Пробы хранят не более 1 месяца при температуре (2-8) °С.

8.4 Подготовка представительной пробы твердых объектов (отходов, осадков, ила, 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.

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 пастообразных 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 Подготовка фарфоровых тиглей для прокаливания проб твердых объектов

9.1.1 Тигель проверяют на термостойкость прокаливанием в муфельной печи при температуре (600 ± 10) °С в течение (30 ± 1) минут. Охлаждают и сушат в сушильном шкафу при температуре (105 ± 2) °С в течение 2-х часов.

9.1.2 Далее тигель переносят в эксикатор для охлаждения на (30 ± 1) минут, после чего взвешивают, результат взвешивания регистрируют до четвертого десятичного знака. Затем ставят на (30 ± 1) минут в сушильный шкаф при температуре (105 ± 2) °С. Охлаждение и взвешивание повторяют. Тигель считают доведенным до постоянной массы, если разница двух взвешиваний не превышает 0,0005 г (m_1).

9.2 Подготовка фарфоровых тиглей для прокаливания проб жидких и пастообразных объектов

9.2.1 Тигель прокаливают и сушат согласно 9.1.1, затем охлаждают в эксикаторе.

9.2.2 В просушенный и охлажденный тигель помещают свернутый бумажный фильтр.

9.2.3 Помещают тигель с фильтром на (2 ± 0,1) часа в сушильный шкаф с температурой (105 ± 2) °С. Затем тигель с фильтром помещают в эксикатор для охлаждения в течение (30 ± 1) минут после чего взвешивают. Результат взвешивания регистрируют до четвертого десятичного знака. Затем ставят на (30 ± 1) минут в сушильный шкаф при температуре (105 ± 2) °С. Охлаждение и взвешивание повторяют. Тигель с фильтром считают доведенным до постоянной массы, если разница двух взвешиваний не превышает 0,0005 г (m_1).

9.3 Подготовка эксикатора

9.3.1 Эксикатор тщательно моют и высушивают.

9.3.2 Заполняют нижний отдел эксикатора кальцием хлористым, подготовленным по 9.3.3 или силикагелем техническим, подготовленным по 9.3.4.

9.3.3 Кальций хлористый (в гранулах) помещают в фарфоровую чашку вместимостью 500 $см^3$ и прокаливают в муфельной печи при температуре (600 ± 10)°С в течение 2 - 3 часов. Охлаждают.

Операцию прокаливания кальция хлористого повторяют не реже 1 раза в месяц.

9.3.4 Силикагель технический помещают в фарфоровую чашку вместимостью 500 $см^3$ и просушивают в проточном горячем воздухе или в сушильном шкафу при температуре 150-180 °С в течение 3-4 часов. Охлаждают.

Операцию просушки силикагеля технического повторяют не реже 1 раза в месяц.

9.3.5 Пришлифованную поверхность крышки эксикатора смазывают тонким слоем вазелина. При открывании крышки ее сдвигают в сторону, не поднимая в вертикальное положение.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Для выбора алгоритма измерений проводят процедуру оценки влажности, для чего фильтруют 100 г ($см^3$) пробы через обеззоленный фильтр "белая лента" с использованием водоструйного насоса в течение 5 минут. Если масса (объём) фильтрата 80 г ($см^3$) и более, измерения выполняют по 10.2. Если масса (объём) фильтрата менее 80 г ($см^3$) – измерения выполняют по 10.1.

При заведомо очевидном содержании влаги в пробе менее 80 % (порошкообразное, сыпучее, пастообразное, и т.п. состояние) – принимают решение на измерение по 10.1 без проведения вышеприведённой оценки влажности пробы.

10.1 Выполнение измерений массовой доли золы (зольности) и потери массы при прокаливании проб твердых объектов

Из подготовленной по 8.4 пробы отбирают навеску от 1г до 10 г (результат взвешивания регистрируют до четвертого десятичного знака), помещают в предварительно взвешенный и доведенный до постоянной массы фарфоровый тигель (m_1).

Тигель с пробой помещают в сушильный шкаф и сушат при температуре (105 ± 2) °С в течение (2 ± 0,5) часов, после чего охлаждают в эксикаторе в течение (30±1) мин. и взвешивают. Высушивание и охлаждение повторяют до тех пор, пока разность массы между двумя последующими взвешиваниями будет не более 0,0005 г (m_2).

Далее тигель с обезвоженным осадком помещают в муфельную печь и прокаливают при температуре (600 ± 10)°С в течение (2 ± 0,1) часов. Охлаждают в эксикаторе в течение (1 ± 0,1) часа и взвешивают. Результат взвешивания, m_3, г, регистрируют до четвертого десятичного знака.

10.2 Выполнение измерений массовой доли золы (зольности) и потери массы при прокаливании в пробах жидких и пастообразных объектов (отходов, осадков, шламов и т.д.)

10.2.1 Из тигля с фильтром, подготовленного по 9.2.3, извлекают фильтр и фильтруют через него жидкие (пастообразные) пробы анализируемых объектов объемом 100 – 250 $см^3$. Затем фильтр с осадком предварительно высушивают воздушно-сухим методом, аккуратно сворачивают (во избежание потерь осадка с фильтра) и помещают обратно в тигель и взвешивают. Результат взвешивания, m_1, г, регистрируют до четвертого десятичного знака.

Примечание - Масса золы применяемых для фильтрации обеззоленных фильтров должна быть не более 0,001 г, в этом случае вес золы фильтров при расчете результата измерения не учитывают. В случае применения фильтров с большим весом золы его учитывают при вычислении результата измерений (вес золы фильтра указан на упаковке).

10.2.2 Тигель с фильтром с осадком ставят в сушильный шкаф и сушат при температуре (105 ± 2) °С в течение (2±0,5) часов, после чего охлаждают в эксикаторе в течение (30±1) минут и взвешивают. Высушивание и охлаждение повторяют до тех пор, пока разность массы между двумя последующими взвешиваниями будет не более 0,0005 г (m_2).

10.2.3 Далее тигель с фильтром с осадком помещают в муфельную печь и прокаливают при (600 ± 10) °С в течение (2 ± 0,1) часов. Охлаждают в эксикаторе в течение (1 ± 0,1) часа и взвешивают. Результат взвешивания, m_3, г регистрируют до четвертого десятичного знака.

10.2.4 Выполняют по 2 параллельных определения.

Примечание - Масса золы после высушивания и прокаливания должна быть не менее 0,05 г. В противном случае операции по 10.2.1 – 10.2.3 повторяют, фильтруя больший объем исходной пробы.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Массовую долю золы (зольность) в исследуемых пробах, X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_5 - m_\phi) \cdot 100}{m_4} \qquad (1)$$

где m_5 – масса остатка пробы после прокаливания, г, (разность масс тигля с остатком после прокаливания ,m_3, и пустого тигля (или пустого тигля с фильтром), m_1,);

m_4 – масса остатка пробы до прокаливания, г, (разность масс тигля с сухим остатком до прокаливания, m_2, и пустого тигля (или пустого тигля с фильтром), m_1);

m_ϕ – масса золы фильтра (в случае применения необеззоленного фильтра).

11.2 Массовую долю потери массы при прокаливании в исследуемых пробах, П, % вычисляют по формуле

$$П = \frac{(m_4 - m_5 - m_ф) \cdot 100}{m_4} \qquad (2)$$

11.3 Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение границы абсолютной погрешности.

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

$$X \pm Δ, \text{ при } P=0,95$$
$$П \pm Δ, \text{ при } P=0,95$$

где $\pm Δ$ – границы абсолютной погрешности измерений, % (таблица 1).

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 препделом воспроизводимости по формуле

$$|X_1 - X_2| \leq R \qquad (3)$$

где X_1, X_2 - значения массовой доли золы (потери массы при прокаливании), полученные в первой и второй лабораториях, %

R -- предел воспроизводимости, %, $R = 2,77 \cdot \sigma_R$;

σ_R – показатель воспроизводимости, % (таблица 1);

Если препдел воспроизводимости не превышен , 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, установленной в лаборатории по п.6.2.3 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 проверяют применяемое оборудование и работу оператора.

ВНИИМС

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО–ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 23-05

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

Методика выполнения измерений массовой доли золы в твёрдых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях гравиметрическим методом

Методика выполнения измерений массовой доли золы в твёрдых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях гравиметрическим 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.

Дата выдачи *22 апреля 2005 года*

Заместитель директора В. Н. Яншин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Диапазон измерений массовой доли золы, %	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) ±Δ, масс. доля, %, при P=0,95	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, масс. доля, %
От 5 до 100 вкл.	2	1

Начальник сектора  О. Л. Рутенберг

gost.e-ecolog.ru