ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ЭКОЛОГИИ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А. А. Соловьянов
10 июня 1998 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ (ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ) МЫШЬЯКА В ТВЕРДЫХ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ И ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ С ВЫДЕЛЕНИЕМ ЕГО ГИПОФОСФИТОМ НАТРИЯ

ПНД Ф 16.1:2.2:3.16-98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Москва 1998 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику и ФГУ «ФЦАМ МПР России»

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России».

Протокол № 9 заседания НТС от 12.10.2004 г.

Директор  Г.М. Цветков

Разработчик: ВИМС им. Н.М. Федоровского
Адрес: 109017, г. Москва, Старомонетный пр., 31
Телефон: (095) 953-15-37

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1-2002 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.13.03.273/2004 в МВИ внесены изменения (*Протокол № 9 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ МПР России» от 12.10.2004*).

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика предназначена для определения мышьяка в горных породах, рудном и нерудном минеральном сырье, продуктах его обогащения и переработки, отвалах, промышленных отходах горнодобывающего, строительного и теплоэнергетического производства; почвах, илах, донных отложениях при содержании от 50 до 100000 мг/кг

При содержании мышьяка от 50 до 20000 мг/кг его определяют фотометрическим методом, при содержании от 5000 до 100000 мг/кг - титриметрическим

1 ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод основан на восстановлении мышьяка гипофосфитом натрия до элементного состояния. Восстановление происходит в растворе соляной кислоты, разбавленной 1:1 в присутствии меди в качестве катализатора.

При незначительной концентрации в растворе мышьяк не коагулирует, а образует коллоидный раствор, интенсивность окраски которого возрастает с увеличением концентрации мышьяка. Максимум светопоглощения находится в области 530-550 нм

При более высоких концентрациях мышьяк переходит в осадок Осадок растворяют в растворе дихромата калия в присутствии серной кислоты. Избыток дихромата связывают сульфатом аммония-железа (соль Мора), избыток которого оттитровывают дихроматом калия в присутствии дифениламиносульфоната бария.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %
Фотометрический метод			
от 50 до 100 вкл.	21	30	60
св. 100 до 200 вкл	17	25	50
св. 200 до 500 вкл.	12	18	36
св. 500 до 1000 вкл.	9	13	26
св. 1000 до 2000 вкл	7	10	20
св. 2000 до 5000 вкл	5	8	16
св 5000 до 10000 вкл.	3	5	10
св.10000 до 20000 вкл.	2,5	4	8
Титриметрический метод			
от 5000 до 10000 вкл.	3	5	10
св.10000 до 20000 вкл	2,5	4	8
св.20000 до 100000 вкл.	1	2	4

Значения показателя точности методики используют при

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

-оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерений, оборудование

- Фотоколориметр или спектрофотометр любого типа, позволяющий измерить оптическую плотность в области 530-550 нм

- Весы лабораторные любого типа, например ВЛР-200, ГОСТ 24104-2001

- Гири, ГОСТ 7328-2001

- Печь муфельная любого типа, позволяющая достигать температуры 700^0С

- Стандартные образцы состава (ГСО) с аттестованным содержанием мышьяка от 50 до 100000 мг/кг, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (табл. 1). ГСО должны быть близкими по составу и содержанию мышьяка к анализируемым пробам.

- Стандартные образцы состава раствора (ГСОР) мышьяка с погрешностью аттестованного значения не более 1% при p=0,95. Массовая концентрация мышьяка в ГСОР должна быть не менее 0,5 мг/см^3 и не более 2 мг/см^3

- Пипетки с одной отметкой вместимостью 5, 10, 25 см^3, 2 класса точности, ГОСТ 29169-91.

- Бюретка вместимостью 25 $см^3$, 2 класса точности, ГОСТ 29251-91.
- Колбы мерные 1-25 (50)-2, ГОСТ 1770-74.
- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25, 50, 100), ГОСТ 1770-74
- Стаканы В-1300 ТХС, ГОСТ 25336-82.
- Колбы конические КН-2-250-34 ТХС, ГОСТ 25336-82
- Воронки В-36-80-ХС, ГОСТ 25336-82
- Тигли железные, никелевые.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п. 3.1.

3.2 Реактивы и материалы

- Азотная кислота, ГОСТ 4461-77.
- Серная кислота, ГОСТ 4207-77.
- Соляная кислота, ГОСТ 3118-77.
- Фтористоводородная кислота, ГОСТ 10484-78.
- Аммиак водный, ГОСТ 3760-79
- Аммония хлорид, ГОСТ 3773-72
- Аммония-железа сульфат (соль Мора), ГОСТ 4208-72.
- Железа трихлорид, ГОСТ 4147-74.
- Калия перманганат, ГОСТ 20490-75.
- Калия дихромат, ГОСТ 4220-75.
- Меди сульфат, ГОСТ 4165-78.
- Натрия гидроксид, ГОСТ 4328-77.
- Натрия гипофосфит (натрий фосфорноватистокислый), ГОСТ 200-76.
- Натрия карбонат, ГОСТ 83-79.
- Натрия пероксид, ТУ 6-09-2706.

- Индикатор, бария дифениламиносульфонат. ТУ 6-09-29-75
- Дистиллированная вода. ГОСТ 6907-72. 6709
- Фильтры обеззоленные, "белая лента", диаметр 9 и 11 см. ТУ 6-09-1678-86.

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а или х.ч.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже ч д а

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ12.1.007-76

4.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79

4.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

4.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1 004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12 4.009-83

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического и спектрофотометрического анализа, изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия

Температура окружающего воздуха	(20±5)°С;
Относительная влажность	не более 80% при t=25°С;
Атмосферное давление	(84-106) кПа,
Частота переменного тока	(50±1) Гц,
Напряжение в сети	(220±22) В.

7 ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб почвы проводят в соответствии с ГОСТ 17 4.3 01-83; ГОСТ 17.4 4.02-84 и ГОСТ 28168-89, донных отложений в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01-80.

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

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

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

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора к работе

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен.

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Серная кислота, разбавленная 1:1.

К 500 см^3 дистиллированной воды приливают 500 см^3 серной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.2 Серная кислота, разбавленная 1:9.

К 900 см^3 дистиллированной воды приливают 100 см^3 серной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.1 Серная кислота, разбавленная 1:19.

К 190 см^3 дистиллированной воды приливают 10 см^3 серной кислоты Срок хранения не ограничен.

8.2.4 Раствор серной кислоты 1 моль/дм^3.

К 945 см^3 дистиллированной воды приливают 55 см^3 серной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.5 Соляная кислота, разбавленная 1:1.

Смешивают равные объемы дистиллированной воды и соляной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.6 Аммиак водный, разбавленный 1:100.

К 1000 см^3 дистиллированной воды прибавляют 10 см^3 аммиака Срок хранения не ограничен.

8.2.7 Аммония-железа сульфат (соль Мора), растворы с концентрацией 0,025 и 0,05 моль/дм^3 эквивалента.

Навеску соответственно 10 или 20 г соли растворяют в смеси, состоящей из 200 см^3 воды и 30 см^3 серной кислоты, содержимое переливают в мерную колбу на 1000 см^3 и доливают водой до метки (если необходимо, раствор фильтруют). Срок хранения не ограничен.

8.2.8 Железа трихлорид, 10%-ный раствор в соляной кислоте, разбавленной 1:1.

10 г трихлорида железа растворяют в 90 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1·1. Срок хранения не ограничен.

8.2.9 Калия перманганат, 0,2%-ный раствор.

0,2 г перманганата калия растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.10 Калия дихромат, растворы с концентрацией 0,025 и 0,05 моль/$дм^3$ эквивалента.

Навеску 1,2259 или 2,4518 г соли, перекристаллизованной и высушенной при 150-180^{0}С в течение двух часов, растворяют в 300 $см^3$ воды, переливают в мерную колбу на 1000 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.2.11 Меди сульфат, 10%-ный раствор.

10 г сульфата меди растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.12 Смесь азотной и соляной кислот 3:1.

Смешивают 3 объема азотной кислоты с одним объемом соляной кислоты. Смесь готовят непосредственно перед употреблением.

8.2.13 Смесь для сплавления.

Смешивают две части пероксида натрия и одну часть карбоната натрия. Срок хранения не ограничен. Хранят в стеклянной банке с притертой пробкой.

8.2.14 Промывной раствор, содержащий гипофосфит натрия.

Навеску 20 г гипофосфита натрия растворяют в 1 $дм^3$ соляной кислоты 1:3. Срок хранения не ограничен.

8.2.15 Промывной раствор, содержащий хлорид аммония.

Навеску 50 г хлорида аммония растворяют в 1 $дм^3$ воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.16 Составной реагент.

10 г гипофосфита натрия и 1 г сульфата меди растворяют в 100 $см^3$ соляной кислоты 1.1. Реагент готовят в день применения из расчета 15 $см^3$ реагента на пробу.

8.2.17 Бария дифениламиносульфонат, 0,5%-ный раствор.

Навеску 0,5 г соли растворяют в 100 $см^3$ раствора серной кислоты, с концентрацией 1 моль/$дм^3$ выдерживают в течение суток и фильтруют через фильтр с синей лентой. Срок годности не ограничен.

8.3 Приготовление градуировочных растворов

8.3.1. Приготовление рабочего раствора с концентрацией мышьяка 0,1 мг/$см^3$

Вскрывают стеклянную ампулу ГСОР мышьяка с концентрацией 1,0 мг/$см^3$. Отбирают пипеткой 5,0$см^3$ помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят до метки водой. перемешивают Раствор хранят 3 месяца (раствор должен быть прозрачным)

8.4 Построение градуировочного графика для фотометрического определения мышьяка

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы определяемого компонента с концентрациями 0,020 мг/50 $см^3$ - 0,200 мг/50 $см^3$.

Состав и количество образцов для построения градуировочного графика приведены в таблице 2.

Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,8%

Растворы готовят в мерных колбах вместимостью 50 $см^3$, в которые после прибавления стандартного раствора мышьяка, добавляют соляную кислоту 1:1 до 25 $см^3$, перемешивают, приливают по 2,5 $см^3$ 10%-го раствора хлорида железа. перемешивают. приливают по 15 $см^3$ составного реагента по п 8.2.16, помещают на 30 минут в кипящую водяную баню и продолжают. как при анализе проб (п 9.2)

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки при определении мышьяка

№ п/п	Массовая концентрация мышьяка в градуировочных растворах, мг/50 см^3	Аликвотная часть рабочего раствора с концентрацией мышьяка 0,100 мг/см^3, помещенной в мерную колбу на 50 см^3, см^3
1	0,00	0,0
2	0,02	0,2
3	0,04	0,4
4	0,06	0,6
5	0,08	0,8
6	0.10	1,0
7	0,12	1,2
8	0,14	1,4
9	0,16	1,6
10	0,18	1,8
11	0,20	2,0

Строят градуировочный график в координатах оптическая плотность - концентрация As (мг) в 50 см^3.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене реактивов.

Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее трех образцов, отвечающих по содержанию определяемого компонента приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

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

$$| X - C | \le 1{,}96 \cdot C \cdot 0{,}01 \ \sigma_{R_л},$$

где X – результат контрольного измерений массовой концентрации мышьяка в образце для градуировки;

C – аттестованное значение массовой концентрации мышьяка в образце для градуировки;

$\sigma_{R_л}$ – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_л} = 0{,}84 \cdot \sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

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

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Разложение пробы

Навеску пробы 0,1-0,5 г (табл.3) при фотометрическом определении или 0,1-0,25 г (табл.4) при титриметрическом определении помещают в коническую колбу на 100 $см^3$, смачивают водой (≈1 $см^3$), наливают 15 $см^3$ азотной кислоты, закрывают крышкой или покровным стеклом и оставляют на холоду до прекращения выделения бурых паров оксидов азота. Затем колбу помещают на плитку, покрытую асбестом и нагревают до полного удаления оксидов азота, снимают стекло и упаривают раствор наполовину (≈7 $см^3$)[1].

Если в нерастворившемся остатке присутствуют темные частицы или органическое вещество, приливают 10 $см^3$ свежеприготовленной смеси азотной и соляной кислот (1:3), 1 $см^3$ фтористоводородной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане, пока объем раствора не уменьшится вдвое.

В колбу наливают 20 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1 и нагревают на плитке, покрытой асбестом до появления густых паров серной кислоты. Колбу снимают с плитки, дают остыть, обмывают стенки водой и вновь нагревают до появления густых паров. Для полного удаления азотной кислоты еще раз обмывают стенки водой и упаривают раствор в течение 20 мин. Объем оставшегося раствора должен быть не менее 5 $см^3$; выпаривание досуха ведет к потере мышьяка.

В остывшую колбу наливают 30 $см^3$ воды, нагревают до растворения солей, прибавляют несколько капель 0,2%-ного раствора перманганата калия до появления устойчивой слаборозовой окраски и оставляют на 5-10 минут. Если в течение этого времени окраска исчезнет, добавляют еще несколько капель перманганата.

---

[1] *С каждой партией проб ведут холостой опыт, величину которого вычитают из результатов анализа.*

Раствор фильтруют через фильтр «белая лента» диаметром 9 см, заполненный фильтробумажной массой. Осадок промывают 4-5 раз небольшими порциями серной кислоты 1:19 и отбрасывают. В фильтрате определяют мышьяк одним из способов.

При анализе проб с высоким содержанием органических веществ (почвы, илы, донные отложения) или, если в пробе присутствуют скородит ($FeAsO_4 \times 2H_2O$) или минералы, содержащие ртуть, навеску помещают в железный или никелевый тигель, смешивают с шестикратным количеством смеси пероксида натрия и карбоната натрия (2.1) и сплавляют в муфельной печи при 700°С до образования однородной массы. Остывший плав растворяют в воде и раствор кипятят для разрушения пероксида.

К остывшему раствору приливают серную кислоту (1·1) до нейтрализации и еще 7 $см^3$. В полученном растворе определяют мышьяк одним из способов.

9.2 Фотометрическое определение мышьяка

К фильтрату, полученному после отделения нерастворимого остатка, приливают воду до 100 $см^3$, прибавляют раствор аммиака до появления резкого запаха и еще 1-2 $см^3$. (Если в пробе содержится менее 2% Fe_2O_3, перед осаждением гидроксидов к фильтрату прибавляют 1-2 $см^3$ 10%-ного раствора трихлорида железа). Осадку гидроксидов дают отстояться на выключенной теплой плитке до коагуляции и фильтруют через фильтр «белая лента» диаметром 11 см. Осадок промывают аммиачной водой (1·100).

Осадок смывают с фильтра струей горячей воды в стакан, в котором проводилось осаждение. Стакан помещают на кипящую водяную баню и высушивают осадок почти досуха Затем осадок растворяют в соляной кислоте 1:1, переливают раствор в мерную колбу на 50 $см^3$, доливают соляной кислотой 1:1 до метки и перемешивают.

Аликвотную часть раствора 5-25 $см^3$ (см. табл. 3) помещают в мерную колбу на 50 $см^3$, добавляют при необходимости соляную кислоту 1:1 до 25 $см^3$, приливают 15 $см^3$ составного реагента по п.8 2.16, перемешивают и помещают на 30 мин в кипящую водяную баню (уровень воды в бане должен быть выше уровня раствора в колбе). По истечении этого времени колбу с содержимым охлаждают в воде до комнатной температуры, доливают соляной кислотой 1.1 до метки и не позднее, чем через два часа измеряют оптическую плотность при длине волны 535 нм в кювете длиной 30 или 50 мм относительно нулевого раствора градуировочного графика.

Одновременно с партией проб выполняют холостой опыт. В раствор холостого опыта обязательно прибавляют 2,5 $см^3$ 10%-ного раствора трихлорида железа.

Таблица 3

Условия фотометрического определения мышьяка

Предполагаемое содержание, мг/кг	Навеска, г	Разведение, $см^3$	Аликвотная часть, $см^3$
50 - 500	0,5	25	25
100 - 2000	0,25	50	20
1000 - 10000	0,25	50	5
2500 - 20000	0,1	50	5

9.3 Титриметрическое определение мышьяка

К фильтрату, полученному после отделения нерастворимого остатка, приливают воду до 75 $см^3$, прибавляют 75 $см^3$ соляной кислоты, 1 $см^3$ 10%-ного раствора сульфата меди и немного фильтробумажной массы Раствор нагревают до 60-70°С (но не выше, во избежание потерь мышьяка) и прибавляют небольшими порциями при постоянном перемешивании 2-3 г гипофосфита натрия. Выдерживают 5-10 минут, пока раствор не обесцветится, и добавляют еще 1 - 3 г гипофосфита.

Колбу закрывают воронкой с узким носиком, раствор кипятят в течение часа и оставляют на выключенной плитке на ночь для коагуляции осадка.

На следующий день раствор фильтруют через тампон из фильтробумажной массы. Осадок промывают 3-4 раза промывным раствором, содержащим гипофосфит, затем 6-8 раз раствором хлорида аммония. Тампон с осадком переносят в ту же колбу, в которой проводилось осаждение, предварительно налив в нее из бюретки раствор дихромата калия (см.табл. 4) и 60 $см^3$ серной кислоты 1.9. Внутреннюю поверхность воронки обтирают кусочком влажной фильтровальной бумаги и помещают его в ту же колбу. Затем воронку обмывают 10 $см^3$ воды и присоединяют воду к раствору в колбе.

Колбу накрывают стеклом и в течение 10 минут периодически перемешивают содержимое. Затем прибавляют раствор соли Мора в таком же объеме и той же концентрации, что и дихромат калия, 5 капель 0,5 %-ного раствора дифениламиносульфоната бария и титруют раствором дихромата калия 0,025 моль/$дм^3$ или 0,05 моль/$дм^3$ эквивалента до появления фиолетовой окраски.

Таблица 4

Условия титриметрического определения мышьяка

Предполагаемое содержание, мг/кг	Навеска, г	Объем раствора дихромата калия, $см^3$	
		0,025 моль/$дм^3$	0,05 моль/$дм^3$
от 5000 до 15000 вкл.	0,25	15	-
св. 15000 до 20000 вкл.	0,25	20	-
св. 20000 до 35000 вкл.	0,1	15	-
св. 35000 до 50000 вкл.	0,1	20	-
св. 50000 до 80000 вкл.	0,1	-	15
св. 80000 до 100000 вкл.	0,1	-	20

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Обработка результатов измерений при фотометрическом определении

Содержание мышьяка в пробе (X, мг/кг) вычисляют по формуле

$$X = \frac{C_1 \times V}{H \times V_{ал}},$$

где C_1 - масса мышьяка в аликвотной части раствора, найденная по градуировочному графику за вычетом холостого опыта, мкг;

V - первоначальный объем раствора, $см^3$;

H - навеска, г;

$V_{ал}$ - аликвотная часть раствора, $см^3$.

10.2 Обработка результатов измерений при титриметрическом определении

Содержание мышьяка в пробе (X, мг/кг) вычисляют по формуле

$$X_s = \frac{N \times M \times (V_1 + V_2 + V_3) \times 10^6}{H}, \text{ где}$$

N - концентрация раствора эквивалента дихромата калия, 0,025 и 0,05 моль/$дм^3$ эквивалента;

M - молярная масса эквивалента мышьяка, г/моль (M = 15 г/моль);

V_1 - объем раствора дихромата калия, прибавленного для растворения осадка мышьяка, $см^3$;

V_2- объем раствора дихромата калия, израсходованный на титрование избытка соли Мора, $см^3$;

V_3- объем раствора дихромата калия, израсходованный на титрование количества раствора соли Мора, которое было прибавлено к анализируемому раствору, $см^3$.

Для установления величины V_3 отмеривают необходимый объем раствора соли Мора, приливают 60 $см^3$ серной кислоты 1:9 и титруют 0,025 или 0,05 моль/$дм^3$ раствором дихромата калия в присутствии дифениламиносульфоната бария. Величину V_3 устанавливают для каждой партии проб.

Н - навеска, г.

10.3 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерения, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

Таблица 5

Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Фотометрический метод	
от 50 до 100 вкл.	84
св. 100 до 200 вкл	70
св. 200 до 500 вкл.	50
св. 500 до 1000 вкл.	36
св. 1000 до 2000 вкл.	28
св. 2000 до 5000 вкл	22
св. 5000 до 10000 вкл.	14
св. 10000 до 20000 вкл	11
Титриметрический метод	
от 5000 до 10000 вкл.	14
св.10000 до 20000 вкл.	11
св.20000 до 100000 вкл.	6

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$X \pm \Delta$, мг/кг, P=0.95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X$

Значение δ приведено в таблице 1.

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

Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$X \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

X – результат измерения, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

12.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода варьирования навески

Образцами для контроля являются рабочие пробы твердых сыпучих материалов.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| X' - X \right|$$

где X' – результат измерения массовой доли (валового содержания) мышьяка в исходной (рабочей) пробе твердых сыпучих материалов;

X – результат измерения массовой доли (валового содержания) мышьяка в рабочей пробе твердых сыпучих материалов, полученной путем варьирования навески.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^{2} + \Delta_{л,X}^{2}},$$

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - установленные в лаборатории при реализации методики значения характеристики погрешности результатов измерений массовой доли мышьяка в исходной (рабочей) пробе твердых сыпучих материалов и в рабочей пробе твердых сыпучих материалов, полученной путем варьирования навески, соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (1)$$

При невыполнении условия (1) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля $К$.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = | C_0 - C |$$

где C_0 – результат анализа массовой концентрации мышьяка в образце для контроля;

С – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле

$$К = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия

$$K_к \leq K \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, лаб. 224 | Факс: (343) 350-21-17, Телефон: (343) 350-22-95, E-mail: metod224@uniim.ru

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia | Fax: (343) 350-21-17, Phone: (343) 350-22-95, E-mail: metod224@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.13.03.273 / 2004
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой доли (валового содержания) мышьяка в твердых сыпучих материалах фотометрическим и титриметрическим методами с выделением его гипофосфитом натрия,*
Разработанная *Всероссийским научно-исследовательским институтом минерального сырья им.Н.Ф.Федоровского (ВИМС, г.Москва),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*

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

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %
Фотометрический метод			
от 50 до 100 вкл	21	30	60
св. 100 до 200 вкл.	17	25	50
св. 200 до 500 вкл.	12	18	36
св. 500 до 1000 вкл.	9	13	26
св. 1000 до 2000 вкл.	7	10	20
св. 2000 до 5000 вкл.	5	8	16
св. 5000 до 10000 вкл.	3	5	10
св. 10000 до 20000 вкл.	2.5	4	8
Титриметрический метод			
от 5000 до 10000 вкл.	3	5	10
св. 10000 до 20000 вкл.	2.5	4	8
св. 20000 до 100000 вкл	1	2	4

2. Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Фотометрический метод	
от 50 до 100 вкл.	84
св 100 до 200 вкл.	70
св 200 до 500 вкл.	50
св. 500 до 1000 вкл.	36
св. 1000 до 2000 вкл.	28
св 2000 до 5000 вкл.	22
св. 5000 до 10000 вкл.	14
св. 10000 до 20000 вкл.	11
Титриметрический метод	
от 5000 до 10000 вкл.	14
св. 10000 до 20000 вкл.	11
св. 20000 до 100000 вкл.	6

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

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

4. Дата выдачи свидетельства 30.06.2004 г.

Зам. директора по научной работе

gost.e-ecolog.ru