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 ХЛОРИДОВ В ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ, ОСАДКАХ, ШЛАМАХ, АКТИВНОМ ИЛЕ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МЕРКУРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.28-02

Методика допущена к применению в сфере государственного регулирования

Номер в реестре аттестованных методик Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2005.01759



МОСКВА 2002г.
(издание 2017 г.)

gost.e-ecolog.ru

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 **№ 22-05 от 14 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.1.31.2005.01759.**

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

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика предназначена для измерения массовой концентрации (массовой доли) хлоридов в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле очистных сооружений, донных отложениях природных и искусственно созданных водоемов меркурометрическим методом.

Диапазон измерений массовой концентрации хлоридов по данной методике от 10,0 мг/дм^3 до 100000 мг/дм^3 влажного осадка, шлама или от 10,0 млн$^{-1}$ (мг/кг) до 100000 млн$^{-1}$ (мг/кг) сухого вещества.

При наличии в пробах бромид-, иодид-, сульфит-, тиосульфат-, сульфид-, роданид-, цианид-ионов используют другую методику измерений.

При содержании хромат-ионов в концентрациях свыше 2 мг/дм^3, ионов цинка, свинца, алюминия, никеля в концентрациях свыше 100 мг/дм^3 (млн$^{-1}$ (мг/кг)) также следует применять другой метод определения хлоридов.

Устранение мешающего влияние железа при концентрациях выше 10 мг/дм^3 предусмотрено в ходе подготовки пробы.

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 массовой концентрации хлоридов, мг/дм^3 млн$^{-1}$ (мг/кг)	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 10 до 5000 вкл.	10	3	5	8
Св. 5000 до 100000 вкл.	5	2	2,5	5,5

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

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

3.1.2 Бюретки I-1-2-2-0,01, I -1-2-10-0,05, I -1-2-25-0,1 I -1-2-50-0,1 по ГОСТ 29251-91.

3.1.3 Колбы мерные 1-100-2, 1-250-2, 1-1000-2 по ГОСТ 1770-74.

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

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

3.1.6 Цилиндры мерные 1-10-2, 1-100-2, 1-500-2 по ГОСТ 1770-74.

3.1.7 ГСО 7617-99 состава водного раствора хлорид–ионов, с массовой концентрацией хлорид-ионов (9,5 - 10,5) г/дм^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.

3.2.2 Стаканчики для взвешивания СВ-14/8, СВ-24/10 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-1-100-18 ТХС, Кн-1-100-34 ТХС, Кн-1-500-40 ТХС Кн-1-1000-50 ТХС по ГОСТ 25336-82.

3.2.5 Стаканы В-1-100 ТС, В-1-250 ТС, В-1-500 ТС, В-1-1000 ТС по ГОСТ 25336-82.

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

3.2.7 Эксикатор 1-250 по ГОСТ 25336-82.

3.2.8 Аппарат для встряхивания проб.

3.2.9 Насос водоструйный вакуумный по ГОСТ 25336-82.

3.2.10 Плитка электрическая закрытого типа по ГОСТ 14919-83.

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

3.2.12 Часы или таймер.

3.3 Реактивы и материалы

3.3.1 Аммоний железо (III) сульфат 12-водный (квасцы железоаммонийные), квалификации "ч. " или "ч.д.а. ", по ТУ 6-09-5359-88.

3.3.2 Бромфеноловый синий, квалификации "х.ч", по ТУ 6-09-1058-76.

3.3.3 Дифенилкарбазон, квалификации "ч.д.а", по ТУ 6-09-5215-85.

3.3.4 Калий роданистый, квалификации "х.ч", по ГОСТ 4139-75.

3.3.5 Кислота азотная, квалификации "х.ч", по ГОСТ 4461-77.

3.3.6 Натрия гидроксид, квалификации "х.ч", по ГОСТ 4328-77.

3.3.7 Натрий фосфорнокислый двузамещенный 12-водный, квалификации "ч.д.а", по ГОСТ 4172-76.

3.3.8 Перекись водорода, квалификации "ч.д.а", по ГОСТ 177-88.

3.3.9 Ртуть (II) азотнокислая,1-водная, квалификации "ч.д.а", по ГОСТ 4520-78.

3.3.10 Спирт этиловый ректификованный, по ГОСТ 18300-87.

3.3.11 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

3.2.12 Бумага индикаторная "универсальная", по ТУ 6-09-1181-89.

3.3.13 Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

3.3.14 Марля медицинская по ГОСТ 9412-93.

3.3.15 Бумага фильтровальная лабораторная, по ГОСТ 12026-76.

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 взаимодействии хлорид-ионов с ионами ртути (II) с образованием малодиссоциирующего соединения - хлорида ртути.

После окончания титрования избыток ионов ртути (II) образует с индикатором дифенилкарбазоном в кислой среде при pH=(2,5±0,2) окрашенное в фиолетовый цвет комплексное соединение.

Примечание - Резкость перехода окраски индикатора зависит от значения pH. При pH = 2,0 и ниже окраска не появляется, при pH=3,0 появление окраски запаздывает. Точное установление pH предусмотрено в ходе измерений с использованием смешанного индикатора, в состав которого входит кислотно-щелочной индикатор бромфеноловый синий, позволяющий установить перед титрованием значение pH анализируемого раствора от 3,0 до 3,5 (желтая окраска).

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 ^{0}С до 25 ^{0}С;
- 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 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Приготовление основного раствора хлорид-иона с массовой концентрацией (1,00 ± 0,01) мг/см^3

8.1.1 В качестве основного раствора хлорид-иона с массовой концентрацией (1,00 ± 0,01) мг/см^3 используют ГСО состава раствора хлорид-ионов (согласно инструкции по применению растворов солей неметаллов из ГСО) или готовят аттестованную смесь по ГОСТ 4212-76 по п.8.1.2 (с последующей аттестацией согласно НД).

8.1.2 Навеску (3 – 5) г хлористого натрия прокаливают в муфельной печи до постоянной массы при температуре (500 ± 5)°С. На аналитических весах взвешивают навеску 1,6480 г прокаленного натрия хлористого (результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака), растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Раствору приписывается погрешность (± 0,01) мг/см^3.

Раствор хранят в склянке из темного стекла не более 1 года. Допускается приготовление аттестованной смеси хлорид-иона с массовой концентрацией 10,0 мг/см^3 (навеска 16,480 г прокаленного хлористого натрия).

8.2 Приготовление раствора азотной кислоты с молярной концентрацией 0,2 моль/дм^3

Отмеряют пипеткой 12 см^3 концентрированной азотной кислоты (ρ = 1,425 г/см^3) и приливают к 988 см^3 дистиллированной воды. Перемешивают и охлаждают. Раствор хранят в склянке из темного стекла не более 3-х месяцев.

Примечание - При использовании концентрированной азотной кислоты с плотностью ρ = 1,502 г/см^3 - 9 см^3 кислоты приливают к 991 см^3 дистиллированной воды.

8.3 Приготовление спиртового раствора смешанного индикатора (спиртовые растворы дифенилкарбазона и бромфенолового синего)

8.3.1 0,10 г бромфенолового синего (результат взвешивания регистрируют до второго десятичного знака) растворяют в 50 $см^3$ этилового спирта.

8.3.2 1,00 г дифенилкарбазона (результат взвешивания регистрируют до второго десятичного знака) растворяют в 50 $см^3$ этилового спирта.

8.3.3 Растворы, приготовленные по 8.3.1 и 8.3.2 смешивают и хранят в склянке из темного стекла не более 15 суток.

8.4 Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 0,4 %

4,0 г гидроксида натрия (результат взвешивания регистрируют до первого десятичного знака) растворяют в фарфоровом стакане в (500 – 700) $см^3$ дистиллированной воды и охлаждают. Количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят объем до метки дистиллированной водой. Закрывают полиэтиленовой пробкой и в течение 20 дней выдерживают до полного осаждения углекислого натрия, нерастворимого в растворе указанной концентрации. Для анализа используют отстоявшийся прозрачный слой. Хранят раствор в полиэтиленовой посуде не более 6 месяцев.

8.5 Приготовление титрованного раствора ртути азотнокислой (II), с молярной концентрацией 0,1 моль/$дм^3$

8.5.1 Приготовление раствора ртути азотнокислой

17,00 г азотнокислой ртути (II) (результат взвешивания регистрируют до второго десятичного знака) растворяют в дистиллированной воде, содержащей 30 $см^3$ раствора азотной кислоты с массовой долей 25 %, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор применяют через 2 суток (после установления коэффициента поправки). Хранят в склянке из темного стекла не более года.

8.5.2 Приготовление раствора азотной кислоты с массовой долей 25 %

Отмеривают мерным цилиндром 241 $см^3$ концентрированной азотной кислоты (ρ=1,425 г/$см^3$) и приливают к 657 $см^3$ дистиллированной воды. Перемешивают и охлаждают. Раствор хранят в склянке из темного стекла не более 3-х месяцев.

При использовании концентрированной азотной кислоты с плотностью ρ = 1,502 г/$см^3$ - 171 $см^3$ кислоты приливают к 743 $см^3$ дистиллированной воды.

Для приготовления этого раствора необходимо использовать азотную кислоту с той же плотностью, что и по 8.2.

8.5.3 Приготовление насыщенного раствора квасцов железоаммонийных

Навеску квасцов железоаммонийных 50,00 г взвешивают в термостойком стакане вместимостью 250 см^3. Мерным цилиндром вместимостью 100 см^3 добавляют 100 см^3 дистиллированной воды. Раствор нагревают до кипения и хорошо перемешивают до полного растворения навески.

Раствор охлаждают, отфильтровывают и по каплям добавляют концентрированную азотную кислоту до полного обесцвечивания раствора.

Раствор хранят в склянке из темного стекла не более 1 месяца. В случае появления окраски раствор не применяют.

8.5.4 Определение коэффициента поправки к раствору ртути азотнокислой (II)

8.5.4.1 Навеску 0,4000 г роданистого калия предварительно высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при t = (150 ±5)°С, результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака. Затем количественно, при помощи 50 см^3 дистиллированной воды навеску переносят в коническую колбу вместимостью 100 см^3. Прибавляют 5 см^3 раствора азотной кислоты с массовой долей 25 %, 1 см^3 раствора железоаммонийных квасцов и титруют раствором ртути азотнокислой (II) с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 до обесцвечивания раствора. Объем раствора ртути азотнокислой (II), израсходованный на титрование, записывают для определения поправочного коэффициента к раствору. Раствор хранят в склянке из темного стекла не более 3-х месяцев.

8.5.4.2 Поправочный коэффициент к раствору ртути азотнокислой (II) вычисляют по формуле

$$K = \frac{m_1 \cdot 1000}{M_1 \cdot c_1 \cdot V} \qquad (1)$$

где m_1 - навески калия роданистого, г;

M_1 – г-моль эквивалент калия роданистого – 97,18 г/моль;

c_1 - заданная молярная концентрация вещества в растворе, моль/дм^3;

V - объем раствора ртути азотнокислой (II), израсходованный на титрование, см^3.

Поправочный коэффициент вычисляют по каждой навеске калия роданистого (не менее трех раз), результат записывают с точностью до четвертого десятичного знака. Расхождения между коэффициентами не должно превышать 0,001. Из вычисленных значений коэффициентов находят среднее арифметическое. Это значение поправочного коэффициента должно быть равным (1,00 ± 0,03). Если поправочный коэффициент выходит из указанных пределов, то раствор концентрируют или разбавляют.

Поправочный коэффициент раствора ртути азотнокислой (II) устанавливают при температуре (20 ± 1)°С. При этой же температуре применяют титрованные растворы. В противном случае используют температурную поправку по ГОСТ 25794.1-83.

Поправочный коэффициент проверяют не реже одного раза в месяц.

8.5.5 Приготовление раствора фосфата натрия с массовой долей 5%

Навеску 5,0 г натрия фосфорнокислого 12-водного и растворяют в 95 $см^3$ дистиллированной воды в стакане вместимостью 100 $см^3$. Раствор хорошо перемешивают.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более 1 месяца.

8.6 Устранение мешающих влияний

8.6.1 Железо (III) в концентрациях, превышающих 10 $мг/дм^3$, связывают добавлением в фильтрат нескольких капель водного раствора фосфата натрия с массовой долей 5 %.

8.7 Определение влажности

Влажность следует определять как отношение массы воды, удаленной из осадка (шлама) высушиванием до постоянной массы, к массе влажного осадка, шлама.

Пробу твердых отходов, осадка, шлама, донных отложений, отобранную согласно 9 тщательно перемешивают. Делят анализируемую пробу на две равные части. Одну часть анализируют в соответствии с 10.

Из второй части пробы отбирают навеску 100.0 г для определения влажности, помещают в заранее высушенный, взвешенный и пронумерованный бюкс и плотно закрывают крышкой (или в выпарительную чашку). Пробу жидких осадков (шламов) предварительно выпаривают на водяной бане досуха.

Бюкс открывают и вместе с крышкой (или выпарительную чашку) помещают в нагретый сушильный шкаф и высушивают при температуре (105 ± 2)°С в течение 5 часов. Охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе в течение (30 ± 1) мин, результат взвешивания регистрируют до второго десятичного знака.

Снова помещают бюкс (или выпарительную чашку) в сушильный шкаф с температурой (105 ± 2) °С на (30 ± 2) мин, охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе в течение (30 ± 1) мин и взвешивают (результат взвешивания регистрируют до второго десятичного знака).

Высушивание проводят до получения разности масс осадка в бюксе (выпарительной чашке) при двух последующих взвешиваниях не более 0,02 г.

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

Вычисляют влажность анализируемой пробы отходов, осадка, шлама, донных отложений W, в долях единицы, по формуле

$$W = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \quad (2)$$

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 бюкса стаканчика (фарфоровой чашки)) г.

9 ОТБОР ПРОБ

9.1 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.

9.2 Твердые отходы, осадки с иловых и шламовых площадок отбирают методом точечных проб, послойно с глубины (0 - 5), (5 - 20) см (20 см - не более 1 м), массой не более 200 г каждая.

9.3 Пробы жидких осадков отбирают из трубопроводов или других технологических сооружений с учетом конструкции.

9.4 Пробу не консервируют. Допускается хранить пробу не более 10 суток в холодильнике при температуре от –4 ^{0}С до +4 ^{0}С

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Измерение массовой концентрации хлорид-ионов в пробах с влажностью более 90 %.

10.1.1 Пробы с влажностью более 90 % объемом не менее 500 см^3 отфильтровывают через обеззоленный фильтр "белая лента" диаметром (9 – 15) см. Для ускорения фильтрации допускается применение водоструйного насоса. При наличии стойкой мути фильтрата пробу отфильтровывают, дополнительно, через ватно-марлевый фильтр или пропускают через колонку с активированным углем. Первую порцию фильтрата отбрасывают.

Ватно-марлевый фильтр состоит из слоя ваты, плотно уложенного по диаметру воронки слоем в 1 см. С двух сторон вата закрывается двумя слоями марли.

Укладывают ватно-марлевый фильтр поверх бумажного фильтра в соответствующую фильтровальную воронку.

10.1.2 При необходимости в фильтрате устраняют мешающие влияния по п. 8.6.

10.1.3 Отмеривают мерным цилиндром 100 $см^3$ фильтрата (при содержании хлоридов более 100 $мг/дм^3$ берут меньший объем фильтрата и доводят до 100 $см^3$ дистиллированной водой), переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 0,3 $см^3$ спиртового раствора смешанного индикатора. Если анализируемый раствор окрашивается в желтый цвет, то по каплям добавляют раствор гидрооксида натрия с массовой долей 0,4 % до перехода желтой окраски в синюю. Затем по каплям добавляют раствор азотной кислоты с массовой долей 12,6 %, до желтого окрашивания, дополнительно вносят избыток 1 $см^3$ раствора азотной кислоты с массовой долей 12,6 % и титруют раствором ртути азотнокислой (II) с молярной концентрацией 0,1 $моль/дм^3$ до перехода окраски исследуемой пробы в фиолетовый цвет.

В качестве холостой пробы анализируют 100 $см^3$ дистиллированной воды.

Если после добавления смешанного индикатора анализируемая проба окрашивается в синий цвет, то, исключив добавление раствора гидроксида натрия, добавляют по каплям раствор азотной кислоты с массовой долей 12,6 % и далее проводят анализ как указано выше.

Выполняют по два параллельных определения.

10.2 Измерение массовой концентрации хлорид-ионов в пробе с влажностью менее 90 %.

10.2.1 Подготовка пробы с влажностью менее 90 %

Готовят водную вытяжку следующим образом:

Пробу массой 100г взвешивают на технических весах с точностью до 1 г.

Добавляют в пробу такое количество дистиллированной воды, чтобы влажность образца составляла не менее 90 %, а масса полученной пробы –не менее 500 г.

Объем прибавляемой воды, V_2, $см^3$, точно измеряют и записывают.

Склянку закрывают пробкой и перемешивают на механическом встряхивателе в течение 6 часов.

10.2.2 Далее проводят измерение массовой концентрации хлорид-ионов по 10.1.1 - 10.1.3.

Выполняют по два параллельных определения.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Для расчета массовой концентрации хлорид-ионов, X, $мг/дм^3$, используют формулу

$$X = \frac{(V_п - V_х) \cdot N \cdot 35{,}45 \cdot 1000 \cdot K}{V} \quad (3)$$

где $V_п$ - объем раствора ртути азотнокислой (II), израсходованный на титрование исследуемой пробы, см^3;

$V_х$ - объем раствора ртути азотнокислой (II), израсходованный на титрование холостой пробы, см^3;

V - объем анализируемой пробы (фильтрата), см^3;

N - нормальность раствора ртути азотнокислой (II), моль/дм^3 эквивалента;

35,45 - молярная масса эквивалента атома хлора, г/моль;

K - поправочный коэффициент для приведения концентрации ртути азотнокислой (II) точно к 0,1 моль/дм^3, установленный по п.8.5.

Степень округления конечного результата измерений - 0,1 мг/дм^3, результатов параллельных измерений – 0,01 мг/дм^3.

11.2 Содержание хлорид-ионов, X, млн$^{-1}$ (мг/кг) сухого вещества, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_п - V_х) \cdot N \cdot 35{,}45 \cdot 1000 \cdot K \cdot V_2}{V_1 \cdot m_1 \cdot (1 - W)} \quad (4)$$

где $m_1 \cdot (1\text{-}W)$ - масса сухого вещества пробы, взятого для анализа (с учетом влажности анализируемой пробы W, в долях единицы, по 8.7), г;

V_1 - объем пробы (водной вытяжки) взятый для титрования, см^3;

V_2 - объем дистиллированной воды взятый для доведения влажности пробы (10.2.1), см^3.

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

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r \quad (5)$$

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

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

11.4 Если условие (5) 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

$$\frac{4 \cdot \left| X_{max} - X_{min} \right| \cdot 100}{\left(X_1 + X_2 + X_3 + X_4 \right)} \le CR_{0,95}(n) \qquad (6)$$

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

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

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

Для n=4

$$CR_{0,95} = 3,6 \cdot \sigma_r \qquad (7)$$

Если условие (6) 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 исполнение, 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.11.3 - 11.4), мг/дм^3 (млн$^{-1}$ (мг/кг)).

$\pm\delta$ – границы относительной погрешности измерений, % (таблица 1).

Если полученный результат анализа ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующую запись: «менее 10,0 мг/дм^3 (млн$^{-1}$ (мг/кг)) (более 100000 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

$$\frac{2\cdot|X_{cp1}-X_{cp2}|\cdot 100}{(X_{cp1}+X_{cp2})} \le CD_{0,95} \quad (8)$$

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

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

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - r^2\cdot(1-\frac{1}{2n_1}-\frac{1}{2n_2}} \quad (9)$$

где R - предел воспроизводимости, %, $R = 2{,}77\sigma_R$;

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 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.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО–ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

ВНИИМС

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 22-05

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

Методика выполнения измерений содержания хлоридов в твёрдых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях меркурометрическим методом

Методика выполнения измерений содержания хлоридов в твёрдых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, актином иле, донных отложениях меркурометрическим 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 *14 апреля 2005 года*

Заместитель директора В. Н. Яншин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Диапазон измерений массовой концентрации (массовой доли) хлоридов, мг/дм^3 (мг/кг)	Показатель точности (границы относительной погрешности) ±δ, %, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадрати-ческое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквад-ратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемсти, r, %, P=0,95, n=2
От 10 до 5000 вкл.	10	3	5	8
Св. 5000 до 100000 вкл.	5	2	2,5	5,5

Начальник сектора О. Л. Рутенберг

gost.e-ecolog.ru