ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ЭКОЛОГИИ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А.А.Соловьянов
«23» июня 1994 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ (ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ) МЫШЬЯКА В ТВЕРДЫХ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛАХ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПО РЕАКЦИИ МЫШЬЯКОВИСТОГО ВОДОРОДА С БРОМИДОМ ДВУХВАЛЕНТНОЙ РТУТИ

ПНД Ф 16.1:2.2:3.20-98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Москва1998 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит ГУАК.

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Госкомэкологии России.

Разработчик :
ВИМС им. Н.М.Федоровского

Адрес:
109017, г.Москва, Старомонетный пр.,31
Телефон: (095) 953 15 37

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, золе растений при содержании от 4 до 100 мг/кг. Содержание ртути в пробе не должно более чем вдвое превышать содержание мышьяка. Методика не применима для анализа проб, в которых мышьяк присутствует в виде арсената железа (скородит).

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод основан на восстановлении соединений мышьяка водородом в момент выделения до мышьяковистого водорода, которые образует окрашенные соединения с бромной ртутью II, нанесенной на фильтровальную бумагу (реакция Гутцайта). В зависимости от количества мышьяка окраска изменяется от бледно-желтой до темно-коричневой [2,3,5].

Водород получается при взаимодействии металлического цинка с соляной кислотой. Мышьяковистый водород образуется в присутствии двухвалентного железа и двухвалентного олова [2].

В работе [5] предложен вариант этого метода, по которому образующийся мышьяковистый водород проходит в специальном приборе через диск из фильтровальной бумаги, пропитанной раствором бромной ртути (см. Приложение 1) [1,5]. Мышьяковистый водород поглощается полностью, если его количество не превышает емкости индикаторной бумаги. Полноту поглощения мышьяковистого водорода контролируют второй индикаторной бумажкой, помещенной над первой. Если на второй индикаторной бумажке также образуется окрашенное пятно, то общее содержание мышьяка будет равно сумме поглощенного каждой бумажкой в отдельности.

2. ЗНАЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ

Методика выполнения измерений обеспечивает с вероятностью $P=0,95$ получение результатов измерений с погрешностью $\Delta=0,59\ C$ в диапазоне измерений мышьяка от 4 до 100 мг/кг вкл.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений, лабораторная посуда.

- Весы аналитические лабораторные, любого типа, 2 кл. точности, ГОСТ 24104.

- Прибор для улавливания мышьяковистого водорода. Прибор (см. Приложение 1) состоит из стеклянной банки на 100 $см^3$, в которую на резиновой пробке вставлена стеклянная трубка, суженная книзу. В трубку вложена гофрированная полоска бумаги, пропитанная раствором уксуснокислого свинца. На верхнем конце стеклянной трубки с помощью резиновой пробки укрепляют насадку, изготовленную из органического стекла. Насадка состоит из нескольких пластинок с отверстиями диаметром 9 мм или 6 мм в центре. Пластинки скреплены винтами. Между пластинками зажимаются две бумажки, пропитанные бромной ртутью.
- Пипетки 4-2-1 (2,5) ГОСТ 29227.
- Пипетки 2-2-5 (10), ГОСТ 29169.
- Колбы мерные 1-50 (100) 2 ГОСТ 1770.
- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25) ГОСТ 1770.
- Стаканы В-2-100 (300) ТХС ГОСТ 25336.

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.

- Стандартные образцы состава с аттестованным содержанием мышьяка от 4 до 100 мг/кг, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики.
- Стандартные образцы состава раствора мышьяка с погрешностью аттестованного значения не более 1% при P=0,95. Массовая концентрация мышьяка в СО должна быть не менее 0,5 мг/$дм^3$ и не более 2 мг/$см^3$.

3.2. Реактивы и материалы.

- Азотная кислота, ГОСТ 4461.
- Серная кислота, ГОСТ 4207.
- Соляная кислота, ГОСТ 31188.
- Аммиак водный, ГОСТ 3760.
- Алюминий хлористый, ГОСТ 3759.
- Бром, ГОСТ 4109.
- Железо треххлористое ($FeCl_3.6H_2O$), ГОСТ 4147.
- Натрия гидроксид, ГОСТ 4328.
- Олово двухлористое, ГОСТ 36.
- Цинк гранулированный, без мышьяка, по ТУ 6-09-02-286.
- Ртуть бромная, по ТУ 6-09-02-374.
- Свинец уксуснокислый, ГОСТ 1027.
- Спирт этиловый, ректификованный технический, ГОСТ 18300.
- Парафин-2, ТУ 6-09-02-4112.
- Вода дистиллированная ГОСТ 6709.

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

- Фильтры обеззоленные, «белая лента», диаметр 9 см, ТУ 6-09-1678.
- Фильтры обеззоленные, «синяя лента», диаметр 9 см, ТУ 6-09-1678.

Допускается использование реактивов и материалов, 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 ГОСТ 12.4.021.

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может проводить химик-аналитик, изучивший методику.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях в соответствии с ГОСТ 15150.

Температура окружающего воздуха (20±5)^{0}С.

Относительная влажность (80±5)%.

Атмосферное давление (84-106) кПа.

Частота переменного тока (50±1) Гц.

Напряжение в сети (220±10) В.

7. ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб почвы проводят в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01, 17.4.4.02 и 28168, донных отложений по ГОСТ 17.1.5.01.

При отборе проб составляется сопроводительный документ по 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 41-08-249-85 [8].

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Приготовление вспомогательных растворов.

8.1.1. Серная кислота, разбавленная 1:1. К равному объему дистиллированной воды приливают равный объем серной кислоты. Срок хранения неограничен.

8.1.2. Серная кислота 10%-ный раствор (по объему). К 90 $см^3$ дистиллированной воды прибавляют 10 $см^3$ серной кислоты. Срок хранения неограничен.

8.1.3. Соляная кислота, разбавленная 1:1. К равному объему дистиллированной воды прибавляют равный объем соляной кислоты. Срок хранения неограничен.

8.1.4. Соляная кислота, разбавленная 1:9. К 90 $см^3$ дистиллированной воды прибавляют 10 $см^3$ соляной кислоты. Срок хранения неограничен.

8.1.5. Аммоний хлористый, 1%-ный раствор. 1 г хлористого аммония растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения неограничен.

8.1.6. Железо треххлористое, 5%-ный раствор, проверенный на содержание мышьяка. 5 г треххлористого железа растворяют в 95 $см^3$ дистиллированной воды. 5 $см^3$ раствора анализируют на содержание мышьяка по п. 10.4.2. Допустимо присутствие 0,2-0,3 мкг мышьяка. Срок хранения неограничен.

8.1.7. Натрия гидроксид, 10%-ный раствор, 10 г гидроксида натрия растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения неограничен.

8.1.8. Олово двухлористое, 10%-ный раствор в соляной кислоте, разбавленный 1.9, свежеприготовленный. 10 г двухлористого олова растворяют в 90 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:9.

8.1.9. Ртуть бромная, 5%-ный раствор, 1,25 г бромной ртути растворяют в 25 $см^3$ этилового спирта. Срок хранения неограничен.

8.1.10. Свинец уксуснокислый, 5%-ный раствор. 5 г уксуснокислого свинца растворяют в 95 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения неограничен.

8.1.11. Бумага, пропитанная раствором бромной ртути (п.8.1.9.). Плотные обеззоленные фильтры (с "синей лентой") погружают в раствор бромной ртути на 1 час, сушат на стекле и разрезают на полоски размером 20 мм × 30 мм. Хранят в банке с притертой пробкой в темном месте 2-3 месяца.

8.1.12. Бумага, пропитанная раствором уксуснокислого свинца. Обеззоленные фильтры (с "белой лентой") пропитывают раствором уксуснокислого свинца, сушат на стекле и разрезают на полоски шириной 8-10 мм. Хранят в банке с притертой пробкой в течение 2-3 месяцев в темной месте.

8.2. Приготовление градуировочных растворов.

8.2.1. Приготовление рабочего раствора А 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).

8.2.2. Приготовление рабочего раствора Б мышьяка с концентрацией 0,01 мг/см^3.

Отбирают пипеткой 10 см^3 раствора А в мерную колбу на 100 см^3 и доливают водой до метки. Раствор хранится 2 недели.

8.2.3. Приготовление рабочего раствора В мышьяка с концентрацией 0,002 мг/см^3.

Отбирают пипеткой 10 см^3 раствора Б в мерную колбу на 50 см^3 и доливают водой до метки. Раствор готовят в день применения.

8.3. Построение шкалы стандартных серий.

8.3.1. Определение мышьяка при содержании его от 10 мг/кг и выше (насадка на приборе с отверстием диаметром 9 мм, см. Приложение 1).

В склянки на 100 см^3 (такие же как в приборе для улавливания мышьяковистого водорода) отмеривают 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,6; 2,0 см^3 стандартного раствора Б, содержащего 10 мкг мышьяка в 1 см^3 (0; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 16; 20 мкг мышьяка). Прибавляют 2 см^3 раствора двухлористого олова, 17 см^3 соляной кислоты и доводят водой до объема 80 см^3. Прибавляют 5 г гранулированного цинка и далее продолжают, как указано в ходе анализа (по п. 10).

8.3.2. Определение мышьяка при содержании его от 4 до 10 мг/кг (насадка на приборе с отверстием диаметром 6 мм, см. Приложение1).

В склянки на 100 см^3 (такие же как в приборе для улавливания мышьяковистого водорода) отмеривают 0; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 и 4,0 см^3 стандартного раствора В, содержащего 2 мкг мышьяка в 1 см^3 (0; 0,6; 1; 2; 3; 4; 6; 8 мкг мышьяка). Прибавляют 2 см^3 раствора двухлористого олова, 17 см^3 соляной кислоты и доводят водой до объема 80 см^3. Прибавляют 5 г гранулированного цинка и далее продолжают, как указано в ходе анализа (по п. 10).

Если для анализа применять те же реактивы, что и для построения шкалы, то парафинированной шкалой (п.10) можно пользоваться в течение нескольких месяцев при хранении ее в темном и сухом месте.

8.4. 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 градуировки следующего условия:

$|C - C_0| \leq 1{,}28\,\sigma\,(\Delta)$, где

C - результат контрольного измерения массовой концентрации мышьяка в образце для градуировки;

C_0 - аттестованное значение массовой концентрации мышьяка в образце для градуировки;

$\sigma(\Delta) = 0{,}5\Delta$ - характеристика случайной составляющей погрешности.

Значения Δ приведены в п.2.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца 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 новую шкалу стандартных серий.

9. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Восстановлению мышьяка до мышьяковистого водорода мешают: медь, никель, кобальт, ртуть, серебро, платина, палладий [2,4]. Микрограммовые количества мышьяка (V) отделяют от больших количеств этих элементов осаждением с трехвалентным железом в виде арсената железа [5].

Соединения сурьмы также восстанавливаются водородом, однако чувствительность реакции образующегося при этом сурьмянистого водорода с бромной ртутью значительно ниже, чем мышьяковистого водорода: 250 мкг сурьмы окрашивают индикаторную бумагу слабее, чем 0,4 мкг мышьяка. Для отделения больших количеств сурьмы пробы следует разложить азотной кислотой с последующим выпариванием раствора до половины объема; после разбавления раствора водой сурьма в виде метасурьмяной кислоты отфильтровывается вместе с нерастворимым остатком.

Соединения серы восстанавливаются водородом до сероводорода, который улавливается фильтровальной бумагой, пропитанной раствором уксуснокислого свинца, помещенной в трубку.

Определению мышьяка мешают азотная кислота, хлор, бром и йод. Галоиды удаляются в процессе разложения пробы азотной кислотой, которую в свою очередь удаляют упариванием раствора с серной кислотой до появления паров серной кислоты*.

**Остаток азотной кислоты удаляется при осаждении оксидов металлов.*

10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Навеску пробы от 0,1 до 0,5 г (в зависимости от предполагаемого содержания мышьяка) помещают в стакан на 100 $см^3$ и приливают 3-10 $см^3$ азотной кислоты. Оставляют на холоду до прекращения бурной реакции и затем выпаривают досуха на водяной бане. В случае выделения серы для ее окисления прибавляют несколько капель брома. Затем прибавляют 2-10 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до начала появления паров серной кислоты. По охлаждении приливают 20 $см^3$ соляной кислоты 1:9, раствор слегка нагревают для растворения сульфатов, снова охлаждают и отфильтровывают нерастворимый остаток через фильтр «белая лента»диаметром 9 см, промывая его соляной кислотой 1:9. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан на 300 $см^3$. К фильтрату прибавляют 5 $см^3$ 5%-ного раствора хлористого железа, нагревают до 60-70^{0}С, приливают аммиак до полного осаждения гидроксида железа (слабый запах), дают осадку отстояться для коагуляции, фильтруют через неплотный фильтр ("белая лента") и промывают осадок на фильтре 8-10 раз горячим 1%-ным раствором хлористого аммония.

Осадок на фильтре растворяют в 34 $см^3$ соляной кислоты 1:1 и обмывают фильтр водой, собирая раствор в склянку прибора для улавливания мышьяковистого водорода. Добавляют 2 $см^3$ 10%-ного раствора двухлористого олова, доводят объем раствора водой до 80 $см^3$, вводят 5 г гранулированного цинка и быстро соединяют склянку прибора с поглотительным устройством. При содержании мышьяка 10 -100 мг/кг пользуются насадкой с диаметром отверстия 9 мм, при содержании - 4-10 мг/кг - насадкой с диаметром отверстия 6 мм. Склянку прибора ставят в кристаллизатор с холодной водой и помещают на 1,5 часа в темное место. Склянку изредка встряхивают. По окончании реакции вынимают из насадки бромно-ртутные индикаторные бумажки и парафинируют их: кладут между двумя листами фильтровальной бумаги и на верхний лист в том месте, где просвечивает окрашенное пятно, помещают маленький кусочек чистого белого парафина. Парафин расплавляют, прикасаясь к нему нагретым на газовой горелке алюминиевым шпателем. Следует избегать перегревания шпателя, так как это может вызвать искажение цвета пятна. Окраску покрытого парафином пятна сравнивают с окраской пятен шкалы стандартной серии. Если на верхней индикаторной бумажке также образовалось окрашенное пятно, то его также сравнивают со шкалой. В этом случае общее содержание мышьяка равно сумме поглощенного каждой бумажкой отдельно.

11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

$$C = \frac{C_1}{m},$$

где C_1 - содержание мышьяка в исследуемом растворе, найденное по шкале стандартной серии, мкг;

m - навеска, г.

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат количественного химического анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$C \pm \Delta, \text{ мг/кг}, P=0,95$$

Значения Δ приведены в п.2. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности.

13. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1. Алгоритм проведения оперативного контроля воспроизводимости

Оперативный контроль воспроизводимости проводят с использованием рабочих проб. Оперативный контроль воспроизводимости проводят путем сравнения результата контрольной процедуры $D_к$, равного расхождению двух результатов измерений (первичного - C_1 и повторного - C_2) массовой доли (валового содержания) мышьяка в одной и той же пробе, с нормативом оперативного контроля воспроизводимости - D.

Воспроизводимость контрольных измерений, а также воспроизводимость результатов измерений рабочих проб, получаемых за период, в течение которого условия проведения анализа принимают стабильными и соответствующими условиям проведения контрольных измерений, признают удовлетворительной, если:

$$D_к = |C_1 . C_2| \leq D$$

Значения D приведены в таблице 1. Выбор значения D проводят по значениям:

$$\bar{C} = \frac{C_1 + C_2}{2}$$

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Таблица 1

Диапазон измерений мышьяка,мг/кг	Норматив оперативного контроля		
	Воспроизводимости,D, мг/кг (P=0.95)	Погрешности(точности)	
		Внутреннего контроля, К(P=0,90),мг/кг	Внешнего контроля, К (P=0,95),мг/кг
от 4 до 100 вкл.	0,83 С	0,50 С	0,59 С

13.2. Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности (точности) с использованием образцов контроля.

Образцами для оперативного контроля точности являются стандартные образцы, близкие по составу анализируемым пробам.

Алгоритм проведения оперативного контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры $К_к$, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля - С и его аттестованным значением - $С_0$, с нормативом оперативного контроля точности - К.

Точность контрольного измерения - С, а также точность результатов анализа рабочих проб, выполненных за период, в течение которого условия проведения анализа принимают стабильными и соответствующими условиям проведения контрольного измерения, признают удовлетворительной, если:

$$К_к = |С - С_о| \le К$$

Значения нормативов оперативного контроля погрешности (точности) приведены в таблице 1. Выбор значения К проводят по значениям $С_0$.

13.3. Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности (точности) с использованием метода добавок.

Образцами для оперативного контроля погрешности являются государственные стандартные образцы растворов, которые прибавляют в исходную пробу в таком количестве, чтобы концентрация добавки была близкой к содержанию компонента в пробе.

Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности с использованием метода добавок состоит в сравнении результата контрольной процедуры $К_к$, равного разности между результатом контрольного измерения массовой доли мышьяка в пробе с добавкой - С', в пробе без добавки - С и величиной добавки - $С_о$, с нормативом оперативного контроля погрешности $К_д$.

Норматив оперативного контроля погрешности рассчитывают по формулам:

- при проведении внутрилабораторного контроля (Р=0,90)

$$К_д = 0{,}84 \sqrt{(\Delta_{c'})^2 + (\Delta_c)^2}, \quad мг/кг;$$

- при проведении внешнего контроля (Р=0,95)

$$К_д = \sqrt{(\Delta_{c'})^2 + (\Delta_c)^2}, \quad мг/кг;$$

где $\Delta_{c'}$, Δ_c, (мг/кг) - значения характеристики погрешности (без учета знака), соответствующие массовой доле мышьяка в пробе без добавки, пробе с добавкой, соответственно.

Точность контрольных измерений, а также точность результатов измерений рабочих проб, получаемых за период, в течение которого условия проведения

анализа принимают стабильными и соответствующими условиям проведения контрольных измерений, признают удовлетворительной если:

$$K_к = |C' - C - C_о| \leq K_Д.$$

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют с использованием другой пробы. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Приложение 1

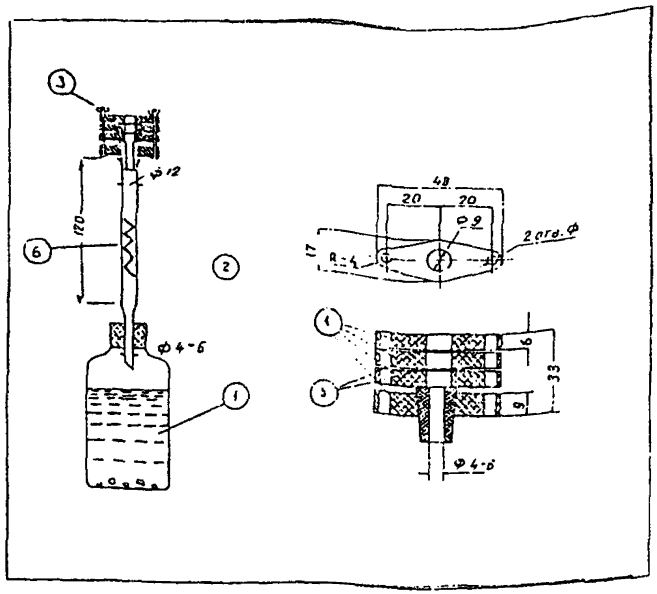


Рис.1. Прибор для улавливания мышьяковистого водорода.

1 - склянка,

2 - стеклянная трубка,

3 - насадка,

4 - пластинки из органического стекла,

5 - бромно-ртутная бумага,

6 - бумага, *пропитанная раствором уксуснокислого свинца.*

15. ЛИТЕРАТУРА

1. Быстров С.П., Паршиков Ю.И. Определение малых количеств мышьяка. Аптечное дело, 6, 1, 38, 1957.

2. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957, с. 284.

3. Лебова Р.Г. Определение мышьяка и сурьмы в рудах: М.-Л.,Госгеолиздат, 1946,с. 13.

4. Сиповский Г.В. Об определении мышьяка восстановление в щелочной среде. Сборник трудов Республиканской судебно-медицинской экспертизы и кафедры судебной медицины Таджикского медицинского института.

5. Файнберг С.Ю., Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1963, с. 294.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

THE URALS SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE OF METROLOGY		УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ	
STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE		ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР	
4, Krasnoarmeyskaya st., Ekaterinburg, 620219 RUSSIA	Fax: (3432) 55-20-39 Phone: (3432) 55-26-13 E-mail@imms.mplik.ru	620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4	Факс: (3432) 55-20-39 Телефон: (3432) 55-26-13 E-mail@imms.mplik.ru

свидетельство № М 4 / 98
certificate
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой доли (валового содержания) мышьяка в твердых сыпучих материалах колориметрическим методом по реакции мышьяковистого водорода с бромидом двухвалентной ртути,*
разработанная *Всероссийским научно-исследовательским институтом минерального сырья им.Н.М.Федоровского (ВИМС),*
аттестована в соответствии с ГОСТ 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ.*

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

1 Диапазон измерений, значения характеристики погрешности измерений при доверительной вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/кг	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), ±Δ, мг/кг
от 4 до 100 вкл.	0.59 C

2 Значения нормативов контроля погрешности результатов измерений

2.1 Значения норматива оперативного контроля случайной составляющей погрешности (воспроизводимости) при доверительной вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/кг	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, D, мг/кг(для двух результатов измерений, m=2)
от 4 до 100 вкл.	0.83 C

2.2 Значения нормативов оперативного контроля погрешности при проведении контроля с использованием образцов для контроля

Диапазон измерений, мг/кг	Норматив внешнего оперативного контроля погрешности, K, мг/кг(P=0.95)	Норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности, K, мг/кг(P=0.90)
от 4 до 100 вкл.	0.59 C	0.50 C

*/ - Метрологические характеристики приведены в виде зависимости от значения результата измерения величины определяемого компонента в пробе - C

2.3 Значения нормативов оперативного контроля погрешности при проведении контроля методом добавок

Норматив оперативного контроля погрешности (допускаемое значение разности между результатом контрольного измерения массовой доли мышьяка в пробе с добавкой - C^*, в пробе без добавки - C и величиной добавки - $C_д$) во всем диапазоне измерений рассчитывают по формулам:

- при проведении внутрилабораторного контроля (P = 0.90)

$$K_д = 0.84 \sqrt{(\Delta_c)^2 + (\Delta_c)^2}, \text{ мг/кг};$$

- при проведении внешнего контроля (P = 0.95)

$$K_д = \sqrt{(\Delta_c)^2 + (\Delta_c)^2}, \text{ мг/кг},$$

где Δ_c, Δ_c (мг/кг) - значения характеристики погрешности измерений (без учета знака) соответствующие массовой доле мышьяка в пробе без добавки, пробе с добавкой, соответственно.

3 Дата выдачи свидетельства 16.01.1998 г.
Срок действия до 16.01.2003 г.

Зам. директора УНИИМ
по научной работе

И.Е. Добровинский

М.П. 16.01.98
дата

gost.e-ecolog.ru