



СВИДЕТЕЛЬСТВО № 19-05

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

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

Методика выполнения измерений содержания ртути общей в твёрдых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях атомно-абсорбционным методом, разработанная НТФ "Хромос" и ОАО "Каустик", аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 и ГОСТ Р ИСО 5725-2002 (Части 1-6).

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований МВИ.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на обороте настоящего свидетельства.

При реализации методики в лаборатории обеспечивают контроль стабильности результатов анализа на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности и показателя правильности.

Дата выдачи

28 марта 2005 года

Заместитель директора



В. Н. Янин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Диапазон измерений содержания ртути общей, мг/кг (мг/дм ³)	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, %, при $P=0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Предел повторяемости, r , %, $P=0,95$, $n=2$
От 0,05 до 300 вкл.	25	6,5	12	18

Начальник сектора



О. Л. Рутенберг

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

УТВЕРЖДАЮ

**Директор ФГУ «Центр экологи-
ческого контроля и анализа»**



Г.М. Цветков Г.М. Цветков

август 2002 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

**СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ ОБЩЕЙ В ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ
ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ, ОСАДКАХ,
ШЛАМАХ, АКТИВНОМ ИЛЕ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ**

ПНД Ф 16.2.2:2.3.25-02

(ФР.1.31.2005.01756)

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**



МОСКВА 2002г.

(издание 2005 г.)

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 выполнения измерений аттестована Федеральным Государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»), Свидетельство об аттестации № 19-05 от 28 марта 2005 года, регистрационный код МВИ по Федеральному реестру ФР.1.31.2005.01756.

Разработчик:

НТФ «Хромос»

Адрес: 115088, г. Москва, ул. Угрешская, 2.

Телефон/факс: (499) 126 -42- 52.

моб. 8-925-411-22-73, 8-902-363-92-72, 8-906-086-21-49.

E –mail: d1264252@yandex.ru

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

Диапазон измеряемых концентраций (по сухому веществу) 0,05 мг/кг - 300 мг/кг, в том числе:

- в пробах осадков, активного ила – (0,05 - 120) мг/кг, при содержании ртути более 1,2 мг/кг проводят разбавление минерализованной пробы;
- в пробах шлама, твердых отходов – (10 – 300) мг/кг, при содержании ртути более 30 мг/кг проводят разбавление минерализованной пробы.

При влажности пробы более 90% результаты анализа выражают в мг/дм³.

Мешающее влияние оказывают содержащиеся в пробе растворенные нефтепродукты с температурой кипения свыше 200°C в концентрации свыше 25 мг/дм³, а также присутствие видимой пленки нефтепродуктов.

2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

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

Таблица 1

Диапазон измерений содержания ртути общей, мг/кг (мг/дм ³)	Показатель точности (границы относительной погрешности) ±δ, %, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ _r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ _R , %	Предел повторяемости, r, %, P=0,95, n=2
От 0,05 до 300 вкл.	25	6,5	12	18

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1 Средства измерений

3.1.1 Анализатор ртути атомно-абсорбционный спектрофотометр (ААС), модели "Юлия-2", чувствительность анализатора не более $0,5 \cdot 10^{-3}$ мкг/см³, диапазон измерений концентрации ртути от 0,0015 до 0,015 мкг/см³, предел допускаемого значения относительной погрешности $\pm 20\%$ по ТУ 95-1906-89;

3.1.2 Ионномер универсальный ЭВ-74, диапазон измерений (1-14) ед.рН, относительная погрешность не превышает ($\pm 0,05$) ед.рН;

3.1.3 Весы лабораторные общего назначения модели ВЛР-200 с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104-2001;

3.1.4 Набор гирь Г-2-210, 2 класс точности по ГОСТ 7328-2001;

3.1.5 Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74;

3.1.6 Пипетки 1-2-1, 1-2-2, 1-2-5, 2-2-25 по ГОСТ 29169-91;

3.1.7 Пипетки 1-1-2-0,5, 1-1-2-1, 1-2-2-2, 1-2-2-5 по ГОСТ 29227-91;

3.1.8 Микропипетки вместимостью 0,1 см³ по ТУ 9452-001-33189998-95;

3.1.9 ГСО 3497-91 состава раствора ионов ртути (II) с массовой концентрацией 1,0 г/дм³, с относительной погрешностью аттестованного значения не более (± 1) %.

3.2 Вспомогательные устройства и оборудование

3.2.1 Сушильный шкаф с терморегулятором и термометром ШСС или СНОЛ. Температура нагрева до 473 К (200°C) по ТУ 64-1-909-80;

3.2.2 Эксикатор по ГОСТ 25336-82;

3.2.3 Воронки стеклянные диаметром (7 – 10) см по ГОСТ 25336-82;

3.2.4 Слякянка широкогорлая для отбора и хранения проб объемом (500 – 2000) см³;

3.2.5 Стакан химический, ТС, объем (150 – 250) см³ ГОСТ 25336-82;

3.2.6 Плитка электрическая закрытого типа по ГОСТ 14919-83;

3.2.7 Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" ТУ 6-09-1678-86;

3.2.8 Колбы конические, ТХС, Кн-2-50-34 по ГОСТ 25336-82;

3.2.9 Бюксы СВ-14/8 по ГОСТ 25336-82;

3.2.10 Холодильники воздушные ХПП-3-300 по ГОСТ 25336-82;

- 3.2.11 Баня песчаная;
- 3.2.12 Аппарат для встряхивания проб;
- 3.2.13 Термостойкая колба по ГОСТ 25336-82.

3.3 Реактивы и материалы

- 3.3.1 Кальция хлорид гранулированный по ГОСТ 450-77;
- 3.3.2 Олово двухлористое 2-водное, "ч.д.а" по ТУ 6-09-5393-88;
- 3.3.3 Кислота хлорная, марки "х.ч" по ТУ-09-2878-84;
- 3.3.4 Кислота соляная, марки "х.ч" по ГОСТ 3118-77;
- 3.3.5 Кислота серная, марки "х.ч" по ГОСТ 4204-77;
- 3.3.6 Кислота азотная, марки "х.ч" по ГОСТ 4461-77;
- 3.3.7 Калий двуххромовокислый, марки "х.ч" по ГОСТ 4220-75;
- 3.3.8 Калий марганцевокислый, марки "ч.д.а" по ГОСТ 20490-75;
- 3.3.9 Гидроксилламин солянокислый, марки "х.ч" по ГОСТ 5456-79;
- 3.3.10 Этиловый спирт – ректификат по ГОСТ 18300-97;
- 3.3.11 Этиловый эфир марки "х.ч" по ГОСТ 22300-76;
- 3.3.12 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;
- 3.3.13 Батистовые салфетки.

Примечание - Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов, технические и метрологические характеристики которых не хуже указанных выше и обеспечивают нормируемую точность измерений.

Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

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

Минерализация пробы проводится с целью полного извлечения солей ртути и устранения мешающего влияния органических составляющих проб почвы или активного ила и осадков.

5 ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76;

5.2 При выполнении измерений необходимо соблюдение требований ГОСТ 12.1.004-91 по предотвращению образования источников возгорания.

Помещения лаборатории должны иметь системы пожарной безопасности и быть оснащены средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83;

5.3 При выполнении измерений соблюдают требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

5.4 Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.009-90.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалистов, имеющих высшее и среднее специальное образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедших соответствующий инструктаж, освоивших метод в процессе тренировки.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Условия окружающей среды, при которых обеспечивается требуемая точность измерений, следующие:

Атмосферное давление, кПа (мм рт.ст.)	(84 – 106); (730 – 780);
Температура воздуха, °С	(20 ± 5);
Относительная влажность воздуха, %	не более 80 ;
Напряжение питания электросети, В	(220 ⁺²² ₋₃₃);
Частота переменного тока, Гц	(50 ± 1).

8 ОТБОР ПРОБ

8.1 Отбор проб производится 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 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа их загрязнения», а также в соответствии с методическими рекомендациями ПНД Ф 12.1:2.2:2.3.2-03 «Отбор проб отходов промышленного производства и потребления, почв, грунтов, осадков биологических очистных сооружений, шламов промышленных сточных вод, донных отложений искусственно созданных водоемов, прудов - накопителей и гидротехнических сооружений» (ОАО «Каустик», НТФ «Хромос», 1999г.).

8.2 Отбор проб твердых отходов, донных отложений, осадков, шламов, активного ила проводят методом точечных проб послойно с глубины (0 - 5) см; (5 - 20) см; от 20 см до 1 м, массой не менее 200 г каждая.

Точечные пробы отбирают на пробной площадке послойно с таким расчетом, чтобы каждая проба представляла собой часть осадка, типичного для очистных сооружений.

Отбирают точечные пробы осадков и шламов с иловых и шламовых площадок в зависимости от физических параметров, т.е. ножом или шпателем из прикопок или зачерпыванием пробоотборником.

Для анализа объединенную пробу составляют не менее чем из пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Объединенную пробу составляют путем смешивания точечных проб, отобранных на одной площадке. Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг.

8.3 После отбора проб и при построении градуировочного графика выполняют анализ пробы на влажность.

Расчет массовой концентрации ртути проводят по сухому веществу (см.п.п.9.6), если влажность пробы менее 90 %.

8.4 Пробы жидких осадков отбирают из трубопроводов или других технологических сооружений с учетом их конструкции:

- осадок после отстойников, илоуплотнителей, метантенков отбирают из трубопровода при перекачивании осадка в приемник, не ранее чем через 10 минут работы перекачивающего насоса;
- иловую жидкость отбирают зачерпыванием из распределительной чаши.

Отбирают (3 – 4) точечные пробы осадков с интервалом 10 минут объемом не менее 500 см³ каждая. Сливают в ведро, тщательно перемешивают. Для анализа отбирают объединенную пробу в отдельные стеклянные сосуды вместимостью (0,5 – 2,0) дм³.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Приготовление раствора для разбавления

9.1.1 Приготовление основного раствора бихромата калия с массовой концентрацией 40 г/дм³

40,00 г бихромата калия (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака), высушенного в течение 2-х часов при температуре (140 ± 2)°С, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в склянке из темного стекла до внешних изменений.

9.1.2 Приготовление рабочего разбавляющего раствора

В мерную колбу вместимостью 1 дм³ помещают (250 – 300) см³ дистиллированной воды, пипеткой вносят 50 см³ концентрированной азотной кислоты, пипеткой вместимостью 5 см³ вносят 5 см³ раствора бихромата калия с массовой концентрацией 40 г/дм³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Раствор готовят в день определения.

9.2 Приготовление градуировочных растворов ртути

9.2.1 Приготовление основного градуировочного раствора ртути с массовой концентрацией 0,1 мг/см³

Раствор готовят из ГСО (например, ГСО 7343-96). Пипеткой вместимостью 5 см³ отбирают 5 см³ стандартного раствора с массовой концентрацией 1 мг/см³, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят объем раствора до метки рабочим разбавляющим раствором.

Срок хранения – не более 3-х месяцев.

9.2.2 Приготовление градуировочного раствора ртути с массовой концентрацией 0,01 мг/см³

Пипеткой помещают 10 см³ основного градуировочного раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки рабочим разбавляющим раствором.

Срок хранения – не более 1 месяца

9.2.3 Приготовление градуировочного раствора ртути с массовой концентрацией 0,001 мг/см³

Пипеткой помещают 10 см³ основного градуировочного раствора в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят объем раствора до метки рабочим разбавляющим раствором.

Используют только свежеприготовленный раствор.

9.3 Приготовление раствора соляной кислоты (1:1)

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

Раствор устойчив в течение 6 месяцев.

9.4 Приготовление раствора олова двухлористого с массовой долей 20%

20,00 г олова двухлористого (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) переносят в стакан и растворяют в (30 – 40) см³ раствора соляной кислоты (1:1). Нагревают на плитке до полного растворения (но не кипятят!), дают остыть, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки раствором соляной кислоты (1:1).

Раствор готовят в день применения.

9.5 Приготовление раствора гидроксилamina солянокислого с массовой долей 10 %

В мерную колбу вместимостью 100 см³ с небольшим количеством дистиллированной воды добавляют навеску 10,00 г гидроксилamina солянокислого. Раствор доводят до 90 см³ дистиллированной водой.

Раствор устойчив в течение трех месяцев.

9.6 Приготовление раствора перманганата калия с массовой долей 5%

5,00 г перманганата калия (результат взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака) количественно переносят в химический стакан, вместимостью 250 см³ с помощью 95 см³ бидистиллированной воды и пипеткой вместимостью 0,5 см³ добавляют 0,5 см³ концентрированной соляной кислоты. Перемешивают на магнитной мешалке до полного растворения перманганата калия. Раствор хранят в склянке из темного стекла не более одного года.

9.7 Определение влажности

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

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

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

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

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

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

m_2 - масса пробы, высушенной при $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$, (разность масс бюкса (фарфоровой чашки) с высушенной пробой и пустого бюкса (фарфоровой чашки) г.

9.8 Градуировка атомно-абсорбционного спектрофотометра

Градуировку выполняют отдельно по каждому типу пробы.

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

Не содержащие ртуть навески осадков, активного ила, донных отложений, массой 1 г (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) помещают в конические колбы вместимостью 50 см³. Вносят последовательно градуировочный раствор с массовой концентрацией ртути 0,001 мг/см³ в соответствии с таблицей 2, перемешивают и оставляют на 1 час для полного распределения ионов ртути в пробе.

Таблица 2

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

Колбы закрывают пришлифованными пробками с отверстием диаметром (1 – 2) мм и к каждой присоединяют воздушный холодильник дли-

ной (30 – 35) см. Через холодильник вносят последовательно по 15 см³ концентрированной азотной кислоты, по 2 см³ концентрированной серной кислоты и по 1 см³ концентрированной хлорной кислоты. Холодильник прикрывают центрифужной пробиркой. Пробы оставляют на 12 часов, а затем нагревают на песчаной бане в течение 4 часов, не допуская интенсивного выделения паров оксидов азота. Охлажденные до комнатной температуры пробы отфильтровывают через обеззоленный фильтр "белая лента" в мерные колбы вместимостью 50 см³, промывая осадок на фильтре небольшими порциями дистиллированной воды и смывая пробирку и воздушный холодильник. Доводят объем кислотной вытяжки до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Выполнение измерений проводят по п.10.3.

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

Не содержащие ртуть навески шлама массой 1 г (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака) помещают в конические колбы вместимостью 50 см³. Вносят последовательно градуировочный раствор с массовой концентрацией ртути 0,01 мг/см³ в соответствии с таблицей 3, перемешивают и оставляют на 1 час для полного распределения ионов ртути в пробе.

Таблица 3

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

Закрывают колбы шлифованными пробками с отверстием диаметром (1 – 2) мм и далее проводят минерализацию по п.9.7.1. Затем охлажденные до комнатной температуры пробы отфильтровывают через обеззоленный фильтр "белая лента" в мерные колбы вместимостью 250 см³, промывая осадок на фильтре небольшими порциями дистиллированной воды и смывая пробирку и воздушный холодильник дистиллированной водой. Доводят объем кислотной вытяжки до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Выполнение измерений проводят по п.10.3.

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

9.8.3 Подготовка анализатора ртути к работе

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

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

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

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

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

9.8.4 Градуировка анализатора ртути

В пробирки с притертой пробкой для проб пипеткой помещают по 2,7 см³ градуировочных растворов. В каждую из пробирок непосредственно перед измерением добавляют по 3 капли раствора гидроксиламина солянокислого, затем пипеткой добавляют 0,3 см³ олова двухлористого.

Измеряют значение поглощения для каждого градуировочного раствора 3 раза.

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

Расчет производят по формулам

$$\bar{J}_0 = \frac{\sum_{i=1}^3 J_{0i}}{3}, \quad (2)$$

$$\bar{J}_i = \frac{\sum_{i=1}^3 J_i}{3}, \quad (3)$$

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

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

Вычисляют поглощение \bar{T}_i i -го градуировочного раствора с учетом результата измерения холостой пробы по формуле

$$\bar{T}_i = \bar{J}_0 - \bar{J}_i, \quad (4)$$

где \bar{J}_0 - среднее арифметическое результатов измерений для холостой пробы в относительных единицах;

\bar{J}_i - среднее арифметическое результатов измерений анализируемой пробы в относительных единицах.

По полученным данным методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент по формуле

$$K = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{X}_i \cdot \bar{T}_i)}{\sum_{i=1}^n \bar{T}_i}, \quad (5)$$

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

Контроль стабильности градуировочного коэффициента проводят при постоянной работе приборов не реже одного раза в месяц, при перио-

дической работе - перед началом проведения работ, а также после ремонта или перемещения приборов, при переходе на использование новой партии реактивов. При отклонении градуировочного коэффициента более чем на 10 % от установленного ранее, градуировку прибора выполняют заново.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Порядок работы на анализаторе

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

Включают микрокомпрессор. Проверяют герметичность газодинамической системы анализатора. Для этого ручку MIN-MAX на передней панели анализатора устанавливают в крайнее левое положение, в пробирки с барботерами наливают по (2 – 3) см³ воды. Пережимают воздуховод, идущий к пробирке 5 (рис 1). После пережатия воздуховода должно полностью прекратиться барботирование в пробирке с барботером для пробы, что свидетельствует о герметичности газодинамической системы анализатора.

Выключают микрокомпрессор, выливают воду из пробирок.

В процессе эксплуатации следят за чистотой кюветы, пробирок, барботеров и кварцевых стекол. Для этого ежемесячно проводят чистку смесью, состоящей из 0,085 дм³ этилового эфира и 0,015 дм³ спирта этилового - ректификата с помощью батистовой салфетки.

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

10.2 Проведение минерализации пробы

Взвешивают 1 г анализируемой пробы, помещают ее в коническую колбу вместимостью 50 см³, закрывают пришлифованной пробкой с отверстием диаметром (1 – 2) мм и присоединяют воздушный холодильник длиной (30 – 35) см. Минерализацию пробы проводят в соответствии с п.9.8.1.

Параллельно определяют влажность исследуемой пробы (п.9.7).

При влажности пробы более 90% для анализа отбирают не менее 1 дм³ анализируемой пробы.

10.3 Выполнение измерений

На иономере нажимают клавишу "4-9" и при нажатой клавише "mV" ручками ГРУБО и ТОЧНО устанавливают стрелку прибора на цифру

100 по верхней шкале. При работе в диапазоне "4-9" оцифровка "0 - 100" иономера соответствует диапазону (40 – 90) относительных единиц пропускания через стеклянную кювету энергии спектральной линии ртути.

Помещают в пробирку (5) (рис. 1 приложение А) с барботером 5 см³ раствора перманганата калия.

В пробирки с притертой пробкой для проб пипеткой вместимостью 5 см³ помещают по 2,7 см³ анализируемой пробы. В каждую из пробирок непосредственно перед измерением добавляют по 3 капли раствора гидроксиламина солянокислого, затем пипеткой вместимостью 1 см³ добавляют 0,3 см³ олова двухлористого. Выполняют измерение концентрации ртути в анализируемой пробе.

Выполняют два параллельных определения.

Аналогично проводят измерение холостой пробы (2,7 см³ минерализованной вытяжки холостой пробы). Между определениями ополаскивают пробирку раствором для разбавления, для удаления остатков пробы и двухлористого олова.

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

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

10.4 Дополнительное разбавление пробы

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

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

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Определение содержания ртути

11.1.1 При влажности пробы менее 90 % массовую долю ртути, X, мг/кг, определяют по формуле (6)

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

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

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

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

11.1.2 При влажности пробы более 90 % массовую концентрацию ртути, X , мг/дм³, рассчитывают по формуле (7)

$$X = T \cdot K / V_{np}, \quad (7)$$

где V_{np} - объем анализируемой пробы, см³.

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

11.1.3 За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости (8)

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

где X_1, X_2 - результаты параллельных определений содержания ртути, мг/кг (мг/дм³);

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

11.1.4 Если условие (8) не выполняется, получают еще два результата в полном соответствии с данной методикой. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие (9)

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

где X_{\max}, X_{\min} - максимальное и минимальное значения содержания ртути из полученных четырех результатов параллельных определений, мг/кг (мг/дм³);

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

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

Для $n=4$

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

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

11.1.5 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\bar{X} \pm 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{X}, \text{ при } P=0,95,$$

где \bar{X} – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми (п.п.11.1.3-11.1.4), мг/кг (мг/дм³).

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

В случае, если полученный результат анализа ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующую запись в журнале: «содержание ртути менее 0,05 мг/дм³ (мг/кг) (более 120 или 300 мг/дм³ (мг/кг))».

12 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности по п.6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6 и показателя правильности по п.6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышение предела действия или регулярное превышение предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ СХЕМА АНАЛИЗАТОРА РТУТИ

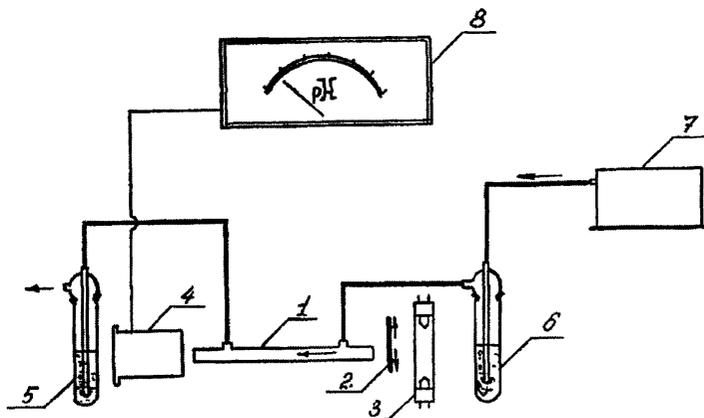


Рисунок 1

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