

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

УТВЕРЖДАЮ

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



Г.М. Цветков
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

(ФР.1.31.2005.01759)

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**



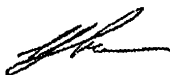
МОСКВА 2002г.

(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 № 22-05 от 14 апреля 2005 года, регистрационный код МВИ по Федеральному реестру ФР.1.31.2005.01759.

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 измерения массовой концентрации хлоридов в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном или очистных сооружениях, донных отложениях природных и искусственно созданных водоемов меркурометрическим методом.

Диапазон измерений массовой концентрации хлоридов по данной методике от 10,0 мг/дм³ до 100000 мг/дм³ влажного осадка, шлама или от 10,0 мг/кг до 100000 мг/кг сухого вещества.

Если в пробах присутствуют бромид-, иодид-, сульфит-, тиосульфат-, сульфид-, роданид-, цианид-ионы, которые титруются вместе с хлоридами и дают суммарное содержание всех перечисленных веществ, необходимо использовать другой метод.

При содержании хромат-ионов в концентрациях свыше 2 мг/дм³, ионов цинка, свинца, алюминия, никеля в концентрациях свыше 100 мг/дм³ (мг/кг) также следует применять другой метод определения хлоридов.

Устранение мешающего влияния железа при концентрациях выше 10 мг/дм³ 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

Диапазон измерений массовой концентрации хлоридов, мг/дм ³ (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, г, %, 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 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1 Средства измерений

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

3.1.2 Гири Г-2-210 по ГОСТ 7328-2001;

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

3.1.4 Пипетки градуированные вместимостью 1 см³, 2 см³, 5 см³, ГОСТ 29227-91;

3.1.5 Пипетки с одной отметкой вместимостью 1 см³, 2 см³, 5 см³, 10 см³, ГОСТ 29169-91;

3.1.6 ГСО 7617-99 состава раствора хлорид-ионов с массовой концентрацией 1,00 мг/см³, с относительной погрешностью аттестованного значения не более (± 1) % или другие стандартные образцы аттестованные в установленном порядке;

3.1.7 Цилиндр мерный 3-10-2, 3-100-2, 3-500-2, ГОСТ 1770-74;

3.1.8 Бюретки 1-1-2-10-0,05, 1-1-2-25-0,1, ГОСТ 29252-91.

3.2 Вспомогательные устройства и оборудование

3.2.1 Сушильный шкаф с терморегулятором и термометром ШСС или СНОЛ. Температура нагрева до 473 К (200⁰С) по ТУ 64-1-909-80;

3.2.2 Печь муфельная СНОЛ. Температура нагрева до 873 К (600⁰С) по ТУ 16-531651;

3.2.3 Воронки стеклянные диаметром (13 – 15) см, ГОСТ 25336-82;

3.2.4 Стакан химический ТС вместимостью 100, 250, 600, 1000 см³, ГОСТ 25336-82;

3.2.5 Колбы конические ТХС Кн-2-100-34, Кн-2-250-34, Кн-2-500-34, ГОСТ 25336-82;

3.2.6 Насос водоструйный вакуумный, ГОСТ 25336-82;

3.2.7 Эксикатор, ГОСТ 25336-82;

3.2.8 Слянка для отбора и хранения проб объемом (500 – 5000) см³;

3.2.9 Плитка электрическая закрытого типа, ГОСТ 14919-83;

3.2.10 Фильтры обеззоленные "белая лента", ТУ 6-09-1678-86;

3.2.11 Бумага индикаторная "универсальная", ТУ 6-09-1181-76;

3.2.12 Штатив металлический лабораторный;

3.2.13 Аппарат для встряхивания проб.

3.2.14 Бюксы вместимостью 25-50 см³, ГОСТ 25336-82;

3.2.15 Чашка фарфоровая выпарительная вместимостью 100 см³, 500 см³, ГОСТ 9147-80

3.3 Реактивы и материалы

- 3.3.1 Аммония-железо (III) сульфат (квасцы железоаммонийные 12-водные), ТУ 6-09-5359-88;
- 3.3.2 Бромфеноловый синий, марки "х.ч" по ТУ 6-09-058-76;
- 3.3.3 Дифенилкарбазон, марки "ч.д.а" по ТУ 6-09-5215-85;
- 3.3.4 Калий роданистый, марки "х.ч", ГОСТ 4139-75;
- 3.3.5 Кислота азотная, марки "х.ч", ГОСТ 4461-77;
- 3.3.6 Натрия гидроксид, марки "х.ч", ГОСТ 4328-77;
- 3.3.7 Натрий хлористый, марки "ч.д.а", ГОСТ 4233-77;
- 3.3.8 Перекись водорода, марки "ч.д.а", ГОСТ 177-88;
- 3.3.9 Спирт этиловый ректификованный, ГОСТ 18300-87;
- 3.3.10 Ртуть(II) азотнокислая, 1-водная, "ч.д.а", ГОСТ 4520-78;
- 3.3.11 Натрий фосфорнокислый 12-водный, "ч.д.а" ГОСТ 9337-60;
- 3.3.12 Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72;
- 3.3.13 Вата медицинская, ГОСТ 5556-81;
- 3.3.14 Марля, ГОСТ 9412-93;

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

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

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 $pH=(2,5\pm 0,2)$ окрашенное в фиолетовый цвет комплексное соединение.

Резкость перехода окраски индикатора в значительной мере зависит от значения pH раствора. При $pH = 2,0$ и ниже окраска не появляется, при $pH = 3,0$ появление окраски запаздывает. Точное установление pH предусмотрено в ходе измерения с использованием смешанного индикатора, в состав которого входит кислотнo-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 необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками соблюдается по ГОСТ 12.1.019-79.

5.3 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 12.4.004-83.

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 или среднее специальное химическое 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	(84 – 106);
(мм рт.ст.)	(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 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Приготовление основного раствора хлорид-иона с массовой концентрацией (1,00 ± 0,01) мг/см³

8.1.1 В качестве основного раствора хлорид-иона с массовой концентрацией (1,00 ± 0,01) мг/см³ 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 $(500 \pm 5)^\circ\text{C}$. 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 дм³ и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Раствору приписывается погрешность $(\pm 0,01)$ мг/см³.

Раствор хранят в склянке из темного стекла не более 1 года. Допускается приготовление аттестованной смеси хлорид-иона с массовой концентрацией 10,0 мг/см³ (навеска 16,480 г прокаленного хлористого натрия).

8.2 Приготовление раствора азотной кислоты с молярной концентрацией 0,2 моль/дм³

Отмеряют пипеткой 12 см³ концентрированной азотной кислоты ($\rho = 1,425$ г/см³) и приливают к 988 см³ дистиллированной воды. Перемешивают и охлаждают. Раствор хранят в склянке из темного стекла не более 3-х месяцев.

При использовании концентрированной азотной кислоты с плотностью $\rho = 1,502$ г/см³ - 9 см³ кислоты приливают к 991 см³ 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 записывают с точностью до второго десятичного знака) растворяют в 50 см³ этилового спирта.

8.3.2 1,00 г дифенилкарбазона (результат взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака) растворяют в 50 см³ этилового спирта.

8.3.3 Растворы, приготовленные по п.п. 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 записывают с точностью до одного десятичного знака) растворяют в фарфоровом стакане в $(500 - 700)$ см³ дистиллированной воды и охлаждают. Количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ 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/дм³

8.5.1 Приготовление раствора ртути азотнокислой

17,00 г азотнокислой ртути (II) (результат взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака) растворяют в дистиллированной воде, содержащей 30 см³ раствора азотной кислоты с массовой долей 25 %, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ 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 см³ концентрированной азотной кислоты ($\rho=1,425$ г/см³) и приливают к 657 см³ дистиллированной воды. Перемешивают и охлаждают. Раствор хранят в склянке из темного стекла не более 3-х месяцев.

При использовании концентрированной азотной кислоты с плотностью $\rho = 1,502$ г/см³ - 171 см³ кислоты приливают к 743 см³ дистиллированной воды.

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

8.5.3 Приготовление насыщенного раствора квасцов железоаммонийных

Навеску квасцов железоаммонийных 50,00 г взвешивают с точностью 0,01 г в термостойком стакане вместимостью 250 см³. Мерным цилиндром вместимостью 100 см³ добавляют 100 см³ 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 $t = (150 \pm 5)^\circ\text{C}$, результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака. Затем количественно, при помощи 50 см³ дистиллированной воды навеску переносят в коническую колбу вместимостью 100 см³. Прибавляют 5 см³ раствора азотной кислоты с массовой долей 25 %, 1 см³ раствора железоаммонийных квасцов и титруют раствором ртути азотнокислой (II) с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ 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 (1)

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

где m_1 - масса навески калия роданистого, г;

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

c_1 - заданная молярная концентрация вещества в растворе, моль/дм³;

V - объем раствора ртути азотнокислой (II), израсходованный на титрование, см³.

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 $(1,00 \pm 0,03)$. Если поправочный коэффициент выходит из указанных пределов, то раствор концентрируют или разбавляют.

Поправочный коэффициент к раствору ртути азотнокислой (II) устанавливают при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. 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 взвешивают с точностью 0,1 г и растворяют в 95 см³ дистиллированной воды в стакане вместимостью 100 см³. 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/дм³, связывают добавлением в фильтрат нескольких капель 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 п.9 тщательно перемешивают. Делят анализируемую пробу на две равные части. Одну часть анализируют в соответствии с п. 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 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 5 часов. Охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе в течение (30 ± 1) мин, взвешивают с точностью до второго десятичного знака.

Снова помещают бюкс (или выпарительную чашку) в сушильный шкаф с температурой $t = (105 \pm 2)^\circ\text{C}$ на (30 ± 2) мин, охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе в течение (30 ± 1) мин и взвешивают с точностью 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 (2)

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

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 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$, (разность масс бюкса (фарфоровой чашки) с высушенной пробой и бюкса стаканчика (фарфоровой чашки)) г.

9 ОТБОР ПРОБ

9.1 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.).

9.2 Твердые отходы, осадки с иловых и шламовых площадок отбирают методом точечных проб, послонно 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°C до $+4^\circ\text{C}$

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Определение массовой концентрации хлорид-ионов в пробе 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.

Укладывается 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 $0,3 \text{ см}^3$ спиртового раствора смешанного индикатора. Если анализируемый раствор окрашивается в желтый цвет, то по каплям добавляют раствор гидроксида 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 $0,1 \text{ моль/дм}^3$ 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 Определение 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 100 г 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, $V_2, \text{ см}^3$, 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 п. 10.1.1 - 10.1.3.

Выполняют по два параллельных определения.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Для расчета массовой концентрации хлоридов, X, мг/дм³, используют формулу (3)

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

где V_n - объем раствора ртути азотнокислой (II), израсходованный на титрование исследуемой пробы, см³;

V_x - объем раствора ртути азотнокислой (II), израсходованный на титрование холостой пробы, см³;

V - объем анализируемой пробы (фильтрата), см³;

N - нормальность раствора ртути азотнокислой (II), моль/дм³ эквивалента;

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

K - поправочный коэффициент для приведения концентрации ртути азотнокислой (II) точно к 0,1 моль/дм³, установленный по п.8.5.

Степень округления конечного результата измерений - 0,1 мг/дм³, результатов параллельных измерений - 0,01 мг/дм³.

11.2 Содержание хлоридов, X, мг/кг сухого вещества, вычисляют по формуле (4)

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

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

V_1 - объем пробы (водной вытяжки) взятый для титрования, см³;

V_2 - объем дистиллированной воды взятый для доведения влажности пробы (п. 10.2.1), см³.

11.3 За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости (5)

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

где X_1, X_2 - результаты параллельных определений массовой концентрации хлоридов, мг/дм³ (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 (6)

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

где X_{\max} , X_{\min} – максимальное и минимальное значения массовой концентрации хлоридов из полученных четырех результатов параллельных определений, мг/дм³ (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 $n=4$

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

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

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

где \bar{X} – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми (п.п.11.3 - 11.4), мг/дм³ (мг/кг).

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: «массовая концентрация хлоридов менее 10,0 мг/дм³ (мг/кг) (более 100000 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.



ВНИИМС

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

119361 Москва, Озёрная ул., д. 46

E-mail: analyt-vm@vniims.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, активном 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 хлоридов, мг/дм ³ (мг/кг)	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, %, при $P=0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Предел повторяемости, г, %, $P=0,95$, $n=2$
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