

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»

ФГУП «УРАНГЕО»



Научный совет по
аналитическим методам

Химические методы
Методика № 333 - X

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ
БЕСПЛАМЕННЫМ МЕТОДОМ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ
МИНЕРАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

(редакция 2005 г.)

Отраслевая методика III категории точности



Москва, 2006

КОПИЯ 10 ИЮН 2008

№ 333 - X ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ
БЕСПЛАМЕННЫМ МЕТОДОМ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ
МИНЕРАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

РАЗРАБОТАНА: ВСЕГЕИ, ЦЛ ПГО «Востказгеология», Лаб.
физических методов исследования ПГО
«Донбассгеология», БГГЭ ИМГРЭ, ЦЛ ПГО
«Читагеология», Лаб. твердых горючих ископаемых
ЦЛ ПГО «Центрказгеология», ЦЛ ПГО
«Севказгеология», Всесоюзным институтом
минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ВИМС)

ИСПОЛНИТЕЛИ: Н.Ю.Бунакова, И.Г.Опендак, Л.И. Русанова
(ВСЕГЕИ), К.Г.Газизова (ЦЛ ПГО
«Востказгеология»), А.М.Бурцев, Л.А.Конельская
(Лаб. физических методов исследования ПГО
«Донбассгеология»), Т.К.Бахматова, А.А.Гусельников,
В.П.Букарь (БГГЭ ИМГРЭ), З.Н.Филимончик (Лаб.
Твердых горючих ископаемых ЦЛ ПГО
«Центрказгеология»), З.А.Башанов (ЦЛ ПГО
«Севказгеология»)

РАССМОТРЕНА И РЕКОМЕНДОВАНА К
УТВЕРЖДЕНИЮ: Научным советом по аналитическим методам (НСАМ)
при ФГУП «ВИМС» (протокол № 63 от 16.06.1990 г.)

ДОПОЛНЕНА И АКТУАЛИЗИРОВАНА Всероссийским научно-исследовательским институтом
минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ФГУП
«ВИМС»), 2005 г. (протокол № 90 от 27.10.2005 г.)

УТВЕРЖДЕНА: Федеральным научно-методическим центром
лабораторных исследований и сертификации
минерального сырья (ФНМЦ МПР)

Руководитель А.А.Рогожин
ФНМЦ МПР

Методика переработана в соответствии с ГОСТ 8.563-96 и ОСТ 41-08-205-04.

Право тиражирования и распространения принадлежит Федеральному научно-методическому центру лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС».

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ БЕСПЛАМЕННЫМ МЕТОДОМ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ МИНЕРАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для определения ртути в горных породах, рудах, продуктах их обогащения и переработки, почвах, донных отложениях, углях и отходах минерального происхождения в диапазоне измерений массовой доли ртути от 0,002 - 50 мг/кг ($2 \cdot 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ %). Методика не применима к анализу отходов металлов.

1. СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

Определение основано на извлечении ртути из анализируемой навески пробы путем термической возгонки при температуре 600–800°C и накоплении ее на золотом сорбенте. С золотого сорбента ртуть возгоняется путем нагрева его до температуры $650 \pm 50^\circ\text{C}$ и переносится потоком воздуха в измерительную кювету анализатора АРП-1.

Величина аналитического сигнала фиксируется по поглощению интенсивности излучения резонансной линии ртути с длиной волны 253,7 нм, атомными парами ртути, извлеченными из анализируемой пробы [3,4].

Помехи при определении ртути оказывают присутствующие в пробе сульфиды, органическое вещество [2], летучие соединения сурьмы, мышьяка, свинца. При анализе партии проб, содержащих указанные компоненты, конденсат последних накапливается в золотом сорбенте, снижая его активную поверхность, а при последующем нагревании сорбента их возгонка ведет к возникновению неселективного поглощения при измерении абсорбции ртути. Для устранения влияния мешающих компонентов к пробе перед процедурой возгонки из нее ртути добавляют оксид кальция или магния. Этот способ используют при определении ртути в горных породах, рудах, продуктах их обогащения и переработки, почвах, донных отложениях и отходах минерального происхождения, в которых суммарное содержание летучих компонентов не превышает 10 %.

При анализе углей и проб, в которых содержание мешающих элементов более 10 %, термическую минерализацию проводят в токе кислорода и в присутствии окислительных смесей из прокаленного песка, оксида магния и пентаоксида ванадия или смеси Эшка с оксидом хрома с последующим поглощением паров элементной ртути раствором азотной кислоты (1:1). Для полного окисления продуктов термической деструкции раствор после поглощения паров ртути обрабатывают перманганатом калия. Затем в растворе ртуть восстанавливают двухлористым оловом и далее потоком воздуха переводят ее на золотой сорбент, с которого путем электротермической атомизации ртуть поступает в измерительную кювету.

2. ЗНАЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика количественного химического анализа обеспечивает с вероятностью $P = 0,95$ получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1. Указанные в таблице погрешности соответствуют требованиям к точности, принятым в МПР РФ.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения характеристики погрешности измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой доли ртути, мг/кг	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), $\pm \Delta$, мг/кг
0,002 – 19,9	0,59 С
20,0 – 50,0	0,51 С

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений.

- Анализатор проб на ртуть атомно-абсорбционный (АРП-1), или любой другой подобного типа и класса.
- Весы аналитические лабораторные, любого типа, 2 кл. точности, ГОСТ 24104.
- Пипетки 5-2-1 ГОСТ 20292.
- Пипетки 2-2-5 (10), ГОСТ 20292.
- Колбы мерные 1-50 (100, 1000)-2, ГОСТ 1770.
- Цилиндр мерный 1-5, ГОСТ 1770.
- Секундомер, ГОСТ 5072.

3.2. Вспомогательное оборудование, посуда.

- Автотрансформатор лабораторный типа ЛАТР-1М, ЛАТР-2М.
- Баллон с кислородом газообразным по ГОСТ 5583, полученным методом глубокого охлаждения воздуха.

Примечание - Применение кислорода, полученного методом электролиза воды, не допускается.

- Реометр, ГОСТ 9932.
- Дозаторы на 0,040 г; 0,100 г; 0,200 г.
- Трубка из прозрачного кварцевого стекла, состоящая из двух частей - широкой ($d - 17\text{мм}$, $l - 200\text{мм}$) и узкой ($d - 7\text{мм}$, $l - 400\text{мм}$).
- Печь трубчатая электрическая, двухэлементная, с температурой нагрева в первом элементе $680 \pm 20^\circ\text{C}$, во втором элементе – $820 \pm 20^\circ\text{C}$.
- Печь муфельная любого типа, позволяющая достигать температуры нагрева 1100°C .
- Лодочка фарфоровая, ГОСТ 9147.
- Ступка фарфоровая, диаметром 150-200 мм, ГОСТ 9147.
- Капельница, ГОСТ 9876.
- Поглотительные склянки для очистки кислорода.
- Пробирки Н.Х. 16x150, ГОСТ 10516.

- Ложечка стальная.

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

3.3. Стандартные образцы

- Стандартные образцы состава (ГСО) или аттестованные смеси (АС) с аттестованной массовой долей ртути от 0,002 до 50 мг/кг и установленной погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики. ГСО и АС должны быть близкими по составу и массовой доле ртути к анализируемым пробам.

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

3.4. Реактивы, материалы.

- Азотная кислота, чда, ГОСТ 4461
- Примечание** - Азотная кислота должна быть проверена на содержание ртути.
- Серная кислота, ч, ГОСТ 4204.
- Соляная кислота, чда, ГОСТ 3118.
- Йод металлический, чда, ГОСТ 4159.
- Ванадия пентаксид, хч, ТУ 6-09-4093.
- Кальция оксид, хч, ГОСТ 8677.
- Магния оксид, хч, ГОСТ 4161.
- Хрома (III) оксид, чда, ТУ 6-09-4272.
- Калий йодистый, хч, ГОСТ 4232.
- Калий марганцевокислый, хч, (калия перманганат), ГОСТ 29490.
- Олово хлористое (II), чда, ГОСТ 4786.
- Смесь Эшка, чда, ТУ 6-09-156.
- Ртуть (I) азотнокислая, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ГОСТ 4521.
- Песок кварцевый.
- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже чда.

4. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

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

Температура окружающего воздуха $((20 \pm 5)^\circ\text{C})$.

Относительная влажность $((80 \pm 5)\%)$.

Атмосферное давление (84 - 106) кПа.

Частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

Напряжение в сети (220 ± 10) В.

5. ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб горных пород, руд, продуктов их обогащения и переработки, углей и отходов минерального происхождения осуществляют по действующим у заказчика нормативным документам.

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 утвержденной форме, в котором 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 [5].

6. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

6.1. Подготовка к анализу

6.1.1. Подготовка прибора к работе

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

Перед каждым измерением содержания ртути производят установку нулевых показаний контрольного и интеграторного приборов анализатора. По расходомерам проверяют скорость прокачки воздуха (1-1,5 дм³/мин). Измеряют «фон», т.е. определяют количество ртути, которое выделяется при работе прибора без введения в него анализируемой пробы. Значение «фона» не должно превышать 0,00005 мкг ртути. В противном случае следы ртути удаляют прокачкой воздуха по каналу сорбции при нагреве печи. Устраняют загрязненность ложечек для введения пробы: их прокачивают в печи, измеряют «фон».

6.1.2. Сборка установки для анализа углей и подготовка ее к работе.

Установку собирают по схеме, представленной на рисунке 1.

Последовательно соединяют баллон с кислородом через реометр с очистительной системой, с кварцевой трубкой для сжигания и поглотительной системой. В первый и второй поглотительные сосуды наливают по 3 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1.

В первую очистительную склянку наливают 0,1 н раствора йода в 4%-ном растворе йодистого калия для очистки кислорода от возможных следов ртути, во вторую склянку наливают серную кислоту для осушения кислорода от влаги.

Собранную установку проверяют на герметичность. Через установку пропускают кислород со скоростью один пузырек в 1 с. Оттянутый конец кварцевой трубки закрывают резиновой грушей. Если через 3-4 минуты поступление кислорода в систему прекратится, система герметична.

6.1.3. Калибровка дозаторов.

При анализе пород плотностью 2,4 - 3,0 г/см³, истертых до зерен с крупностью не более 0,1 мм, отбор навесок производят объемными дозаторами. Последние калибруют взвешиванием навесок 0,040, 0,100 и 0,200 г кварцевого порошка с крупностью зерен до 0,1 мм. При анализе пород с плотностью, иной чем указано, количества масс материала, отобранных дозатором, должны уточняться. Дозатор 0,040 г рекомендуется использовать при анализе проб с концентрацией ртути выше 1 мг/кг, при меньших концентрациях предпочтительны дозаторы 0,100 и 0,200 г.

6.2. Приготовление вспомогательных растворов.

6.2.1. Азотная кислота, разбавленная 1:1. К объему дистиллированной воды приливают равный объем азотной кислоты, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.2. Азотная кислота, 5 %- ный раствор. К 95 см³ дистиллированной воды приливают 5 см³ азотной кислоты, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.3. Соляная кислота, разбавленная 1:1. К объему дистиллированной воды приливают равный объем соляной кислоты, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.4. Йод, 01 н раствор в 4%-ном растворе йодистого калия. 1,27 г йода растворяют в 100 см³ 4%-ного раствора йодистого калия. Готовят в день применения.

6.2.5. Калий йодистый, 4%-ный раствор. 4 г йодистого калия растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100 см³. Хранят в темной склянке с притертой пробкой. Срок хранения 10 дней.

6.2.6. Калия перманганат, 4%-ный раствор. 4 г перманганата калия растворяют дистиллированной воде и доводят объем до 100 см³. Хранят в темной склянке с притертой пробкой. Раствор не пригоден для использования при появлении мути или изменении цвета.

6.2.7. Кальция оксид, прокаленный в муфельной печи при $t=1000\pm 50^{\circ}\text{C}$ в течение 2-3 часов. Проверен на содержание ртути. Хранят в сосуде с притертой пробкой. Срок хранения не ограничен.

6.2.8. Магния оксид, прокаленный в муфельной печи при $t=1000\pm 50^{\circ}\text{C}$ в течение 2-3 часов. Проверен на содержание ртути. Хранят в сосуде с притертой пробкой. Срок хранения не ограничен.

6.2.9. Олово хлористое (II), 20%-ный раствор хлористого олова в соляной кислоте, разбавленной (1:1). 20 г хлористого олова растворяют при слабом нагревании в 20 см³ концентрированной соляной кислоты, охлаждают, приливают 20 см³ дистиллированной воды, перемешивают, при помутнении раствор фильтруют. Приливают до 100 см³ соляной кислоты (1:1), перемешивают. Срок хранения один месяц.

6.2.10. Песок кварцевый промытый и прокаленный в муфельной печи при $t=650\pm 50^{\circ}\text{C}$ в течение 2-3 часов. Хранят в склянке с притертой пробкой. Срок хранения не ограничен.

6.2.11. Смесь песка, оксида магния и пентаоксида ванадия в соотношении 1:4:0,5. Компоненты тщательно растирают в фарфоровой ступке. Смесь хранят в склянке с притертой пробкой. Срок хранения не ограничен.

6.2.12. Смесь оксида хрома (III) со смесью Эшка в соотношении 1:1. Компоненты тщательно растирают в фарфоровой ступке. Смесь хранят в склянке с притертой пробкой. Срок хранения не ограничен.

6.3. Приготовление градуировочных растворов ртути.

6.3.1. Приготовление градуировочных растворов ртути из ГСОР.

6.3.1.1. Приготовление раствора А с концентрацией ртути 100 мкг/см³.

Вскрывают ампулу ГСОР с содержанием ртути 1 мг/см³, отбирают пипеткой 5,0 см³, переносят в мерную колбу на 50 см³, приливают 2,0 см³ азотной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения 6 месяцев.

6.3.1.2. Приготовление раствора Б с концентрацией ртути 10 мкг/см³.

10 см³ раствора А переносят в мерную колбу на 100 см³, приливают 2,0 см³ азотной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения 1 месяц.

6.3.1.3. Приготовление раствора В с содержанием ртути 1 мкг/см³.

10 см³ раствора Б переносят в мерную колбу на 100 см³, приливают 2,0 см³ азотной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения 2 недели.

6.3.1.4. Приготовление раствора Г с содержанием ртути 0,1 мкг/см³.

10 см³ раствора В переносят в мерную колбу на 100 см³, приливают 2,0 см³ азотной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Готовят в день применения.

6.3.1.5. Приготовление раствора Д с содержанием ртути 0,01 мкг/см³.

10 см³ раствора Г переносят в мерную колбу на 100 см³, приливают 80 см³ 5%-ного раствора азотной кислоты, 1-2 капли 4%-ного раствора перманганата калия, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Готовят в день применения.

6.3.2. Приготовление градуировочных растворов ртути из ртути азотнокислой.

6.3.2.1. Приготовление раствора с концентрацией 1 мг/см³.

Навеску 1,4000 г ртути азотнокислой растворяют в 20 см³ азотной кислоты, переносят в мерную колбу на 1000 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения 1 год.

6.3.2.2. Приготовление раствора А с концентрацией 100 мкг/см³.

10 см³ раствора ртути с концентрацией 1 мг/см³ помещают в мерную колбу на 100 см³, приливают 2,0 см³ азотной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения шесть месяцев.

6.3.2.3. Приготовление раствора Б с концентрацией 10 мкг/см³.

10 см³ раствора А помещают в мерную колбу на 100 см³, приливают 2,0 см³ азотной кислоты, перемешивают. Срок хранения 1 месяц.

6.3.2.4. Приготовление раствора В с концентрацией 1 мкг/см³.

10 см³ раствора Б помещают в мерную колбу на 100 см³, приливают 2,0 см³ азотной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения 2 недели.

6.3.2.5. Приготовление раствора Г с концентрацией 0,1 мкг/см³.

10 см³ раствора В помещают в мерную колбу на 100 см³, приливают 2,0 см³ азотной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Готовят в день применения.

6.3.2.6. Приготовление раствора Д с концентрацией 0,01 мкг/см³.

10 см³ раствора Г помещают в мерную колбу на 100 см³, приливают 80 см³ 5%-ной по объему азотной кислоты, 1-2 капли 4%-ного раствора перманганата калия, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Готовят в день применения.

6.4. Градуировка прибора.

Измерительный прибор - интегратор градуируется с помощью градуировочных растворов в единицах массы ртути. Градуировку ведут по результатам трехкратного анализа раствора с известным содержанием ртути.

Градуировка анализатора для содержаний ртути до 0,2 мкг ведется по одному раствору, 1 см³ которого содержит 0,1 мкг ртути, используя для расширения шкалы переключатель «Множитель входа» (значение множителей 0,1, 5, 10 и 20) и «Множитель интегратора» (увеличение шкалы интегратора К=1 и К=4). Измерительный прибор интегратора градуируют в единицах массы ртути, устанавливая значение ее содержания с помощью переключателя «Калибровка». Для проверки калибровки при работе с низким содержанием ртути используют раствор с концентрацией 0,01 мкг/см³.

При работе по шкале с предельным содержанием ртути (0,4 мкг) пользуются градуировочным графиком, который строят по растворам, содержащим 0,1, 0,2, 0,3 и 0,4 мкг/см³ ртути.

Для фотометрирования ртути в градуировочных растворах пробирку с раствором, объем которого составляет 5 см³ (если объем меньше, доливают до 5 см³ водой), и с добавлением восстановителя 2-3 каплями 20%-го раствора хлористого олова (II), надевают на конусную пробку барбатера тракта восстановления анализатора. Выходной штуцер барбатера соединяют со входным штуцером приставки с золотым сорбентом с помощью шланга, кран приставки устанавливают в положение «Сорбция». Пропускают через барбатер с раствором воздуха в течение 40 с. По окончании возгонки ртути из раствора кран приставки поворачивают в положение «Измерение». Нажав кнопку «Нагрев сорбента», измеряют содержание ртути, снимая показание прибора.

6.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят одновременно с измерением анализируемых растворов. Средствами контроля являются градуировочные растворы (не менее трех растворов, отвечающих по молярной концентрации ртути приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого раствора следующего условия:

$$|C - C_0| \leq 0,33 \Delta,$$

- где C - результат контрольного измерения массовой концентрации ртути, в растворе для градуировки;
 C_0 - аттестованное значение массовой концентрации ртути в растворе для градуировки;
 Δ - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации ртути в растворе для градуировки (C_0).
Значения Δ приведены в п.2 (табл.1).

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

Если градуировочная характеристика не стабильна, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новую шкалу стандартных серий.

7. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

7.1. Выполнение анализа горных пород, руд, продуктов их обогащения и переработки, почв, донных отложений, отходов минерального происхождения.

Перед началом анализа шланг печи анализатора должен быть надет на входной штуцер приставки с золотым сорбентом, кран приставки установлен в положение «Сорбция».

Навеску массой 0,040-0,300 г (табл.2) анализируемой пробы в виде порошка, взятую в помощью дозатора, в стальной ложечке помещают в кварцевую трубку, расположенную в электропечи прибора, нагретой до $650 \pm 50^\circ\text{C}$, и подключают ток воздуха. Скорость прокачки воздуха 1 – 1,5 $\text{дм}^3/\text{мин}$. Необходимо строго следить за скоростью подачи воздуха - контроль по манометру на входе в систему (при изменении скорости на 0,5 деления показания микроамперметра изменяются на 3-4 деления). Выдерживают навеску при указанной температуре 50 - 90 с, накапливая возогнанную ртуть на золотом сорбенте. При анализе проб, содержащих летучие компоненты: сульфиды, органическое вещество, соединения сурьмы, мышьяка, свинца, - навеску в стальной ложечке покрывают сверху двукратным по объему избытком прокаленного оксида кальция или оксида магния и затем вводят в печь.

По окончании процесса возгонки ртути нагревают золотой сорбент, пропуская через него электрический ток, при этом ртуть освобождается и потоком воздуха переводится в измерительную кювету анализатора. В кювету сравнения поступает воздух, освобожденный от ртути прохождением через специальный поглотитель. Кран приставки установлен в положение «Измерение».

Измерение ртути ведут по поглощению излучения резонансной линии ртути 253,7 нм, снимая показания с микроамперметра интегратора. процесс восстановления ртути с сорбента контролируется с помощью контрольного прибора анализатора. В конце процесса восстановления показание контрольного прибора быстро достигает максимального значения, затем медленно уменьшается.

При этом показание интегратора пропорционально величине и продолжительности показаний контрольного прибора, т.е. количеству ртути, прошедшей через измерительную кювету. Считывание показаний интегратора производится, когда показания контрольного прибора устанавливается на уровне примерно 10% от максимального.

После снятия показаний необходимо вернуть стрелку интегратора в нулевое положение с помощью кнопки «Сброс».

Процесс восстановления ртути должен происходить в течение - 40 с. При этом не следует допускать зашкаливания стрелки контрольного прибора. Для этого время восстановления ртути регулируют нагревом сорбента, проводя нагрев с небольшими паузами. Пробы с содержанием ртути, превышающим 10 мг/кг, предварительно разбавляют, смешивая с пробой, не содержащей ртуть или со стандартным образцом состава с содержанием ртути 0,0n мг/кг.

Таблица 2

Масса навески пробы и разведение при различных содержаниях ртути

Диапазон измерений массовой доли ртути,		Масса навески, г	Разведение породой, не содержащей ртуть
%	мг/кг		
$2 \cdot 10^{-7} - 1,0 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-2}$	0,300	
$1 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2} - 1,0$	0,100	
$1 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-3}$	1,0 – 10	0,040	
$1 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-3}$	10 – 20	0,040	1:3
$2 \cdot 10^{-3} - 5,0 \cdot 10^{-3}$	20 – 50	0,040	1:5

7.2. Выполнение анализа углей

Анализируемую пробу перемешивают в открытой банке шпателем или ложечкой и берут в предварительно прокаленную лодочку навеску массой 0,1000 г. Навеску сверху засыпают тщательно растертой и прокаленной смесью, состоящей из 0,1 г песка, 0,4 г оксида магния, 0,05 г пентаоксида ванадия или смеси состоящей из оксида хрома и смеси Эшка в соотношении 1:1.

Лодочку с навеской помещают в кварцевую трубку для сжигания (см. рис.1), предварительно присоединив к ней поглотительные сосуды, содержащие по 3 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, закрывают трубку пробкой и пропускают через систему кислород. Расход кислорода от 3-х до 10-ти см³/сек. Расход кислорода измеряют реометром. Продолжительность сжигания навески пробы 10 минут. Сжигание ведется при постепенном увеличении температуры от 100 до 800°С. По окончании сжигания прекращают подачу кислорода, отсоединяют поглотительные сосуды, извлекают из трубки лодочку и ставят ее на асбест.

Содержимое поглотительных сосудов переливают в мерную колбу на 50 см³. Стенки склянок несколько раз обмывают небольшими порциями горячей дистиллированной воды, сливая промывные воды в ту же мерную колбу.

Кварцевую трубку, извлеченную из печи, обмывают 2 см³ горячей азотной кислоты, разбавленной 1:1. Кислоту приливают к основному раствору в мерной колбе на 50 см³. Содержимое колбы охлаждают, добавляют несколько капель

перманганата калия до устойчивой розовой окраски, доводят водой до метки и перемешивают. Фотометрирование производят через сутки.

В зависимости от содержания ртути отбирают аликвотную часть раствора от 0,1 до 5 см³ и помещают ее в пробирку барбатера. При аликвотной части менее 5 см³ ее разбавляют водой до 5 см³, затем для восстановления ртути добавляют 9-10 капель 20%-ного раствора двухлористого олова и измеряют атомное поглощение при 253,7 нм. Для этого выходной штуцер барбатера соединяют со входным штуцером приставки и с золотым сорбентом с помощью шланга, кран приставки устанавливают в положение «Сорбция». Через барбатер с раствором пропускают воздух в течение 40 с. По окончании возгонки ртути из раствора кран приставки поворачивают в положение «Измерение». Нажимают кнопку «Нагрев сорбента» и измеряют содержание ртути, снимая показание прибора.

При выполнении анализа ведут «контрольный» опыт на реактивах.

8. ОБРАБОТКА И ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Массовую долю ртути в пробе ($C, \%$)_{масс} вычисляют по формуле:

$$C = \frac{C_1 \cdot 100}{m \cdot 10^{-6}},$$

Массовую долю ртути в пробе ($C, \text{мг/кг}$) вычисляют по формуле:

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

где C_1 - массовая доля ртути в навеске пробы с учетом «контрольного» опыта, мкг;

m - навеска, г.

9. ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения заносят в протокол анализа в виде

$$C \text{ и } \Delta, P = 0,95,$$

где C - результат анализа, % или мг/кг;

Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой доли ртути (C) при $P = 0,95$ (п. 2, табл.1).

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

10. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ КХА

10.1. Алгоритм проведения оперативного контроля внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности и повторяемости.

Оперативный контроль внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности проводят с использованием рабочих проб путем сопоставления расхождений D_K между двумя результатами анализа (первичного - C_P и повторного - C_K), полученными в разных условиях (время, исполнители и т.д.) с нормативом (пределом) оперативного контроля D .

Внутрилабораторную прецизионность контрольных измерений признают удовлетворительной, если:

$$D_K = |C_P - C_K| \leq D$$

и неудовлетворительной, если $D_K > D$.

Значения D приведены в таблице 3.

Выбор значения D проводят по значениям

$$\bar{C} = \frac{C_P + C_K}{2}.$$

Таблица 3

Значения нормативов (пределов) оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности и повторяемости при доверительной вероятности $P=0,90$

Диапазон измерений ртути, мг/кг	Значения нормативов (пределов) контроля (для двух результатов измерений, $m=2$), мг/кг	
	внутрилабораторной прецизионности, D	повторяемости, d
0,002 – 19,9	0,70 C	0,35 C
20,0 – 50,0	0,61 C	0,30 C

При необходимости исполнитель анализа выполняет контроль повторяемости (сходимости) результатов. Норматив контроля (Н.К.) для двух результатов измерений составляет $\sim 0,5 D$ и приведен в таблице 3.

Значение стандартного отклонения повторяемости ($\tilde{\sigma}_{cx}$) может быть определено экспериментальным путем, в этом случае $d = 2,33 \cdot \tilde{\sigma}_{cx}$, $P=0,90$.

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

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

Алгоритм проведения оперативного контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_k , равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля - C и его аттестованным значением C_o , с нормативом оперативного контроля точности K .

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_K \leq K, \text{ где } K_K = |C - C_o|$$

и неудовлетворительной, если $K_K > K$.

Норматив контроля погрешности (точности) K вычисляют по формуле:

$$K = 0,84 \cdot \Delta, P = 0,90,$$

где Δ - значение характеристики погрешности измерений (без учета знака), соответствующее содержанию компонента в образце для контроля. Значения Δ приведены в таблице 1.

11. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОБЕСПЕЧЕНИЮ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

Ртуть - легколетучий элемент, а поэтому требуется герметичная упаковка проб; хранение их в прохладных помещениях; вентиляционная очистка воздуха лабораторных комнат.

При выполнении анализов необходимо избегать заражения проб с малым содержанием ртути от проб с большим содержанием ртути.

Для обеспечения высокой точности анализа градуировку шкалы следует проверять по порошковым пробам СОС. При низких содержаниях ртути можно увеличить анализируемую навесу, используя последовательное сжигание пробы в двух-трех ложечках.

Предельная концентрация паров ртути в воздухе рабочего помещения не должна превышать $1 \cdot 10^{-4}$ мг/м³ (0,01 санитарной нормы). Пробы ни в коем случае не подвергаются сушке при повышенных температурах, в анализе используются только пробы, доведенные до воздушно-сухого состояния.

К работе на приборе допускаются лица, изучившие инструкции по его эксплуатации и технике безопасности при лабораторных работах. Через каждые 5-10 проб для проверки работы прибора снимают отдельные точки градуировочного графика. После каждого определения барбатов промывают водой.

При превышении норматива оперативного контроля D и/или K , эксперимент повторяют. В случае повторного превышения указанных нормативов выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

На основе результатов оперативного контроля измерений единичных проб можно сделать заключение о наличии ($D_K > D$, $K_K > K$) или отсутствии ($D_K < D$, $K_K < K$) грубого нарушения хода анализа.

Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04 [7] и правильность результатов контролируют в соответствии с ОСТ 41-08-262-86 [6].

12. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

12.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами ГОСТ 12.4.021.

12.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

12.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

12.5. Корпуса блоков анализатора должны быть заземлены.

12.6. При настройке анализатора в случае работы с открытой ртутно-кварцевой лампой пользуются защитными стеклянными очками.

12.7. При пользовании кислотами, промывке деталей, загрязненных ртутью, приготовлении градуировочных растворов, растворов реактивов следует руководствоваться общими правилами работы в химико-аналитических лабораториях [1].

12.8. Измерительные пипетки должны быть снабжены закрепленными на них резиновыми грушами.

12.9. Приготовленные градуировочные растворы и СОС должны храниться в химической посуде с притертыми пробками.

12.10. Закрытые помещения при использовании в них анализатора должны быть оснащены вентиляцией.

12.11. Газовоздушный тракт анализатора должен быть снабжен противортутным фильтром, предотвращающим возможность выхода паров ртути в рабочее помещение. В качестве активного вещества в фильтре используется наполнитель на основе оксида серебра или йодированного угля. Срок использования при работе и хранении йодированного угля пять суток. Работа без противортутного фильтра или с фильтром, наполнитель которого использовался дольше установленного срока, запрещается.

12.12. Выполнение измерений может проводить химик-аналитик, владеющий техникой атомно-абсорбционного беспламенного анализа, изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., ВИЭМС, 2976
2. Комарова З.В., Коренной Е.П. Мешающее влияние серы и углерода при атомно-абсорбционном определении ртути в горных породах, В кн. Методика и техника разведки, Л., 1977, с. 40-42.
3. Коренной Е.П., Гулецкая Н.А., Гулецкий Н.Н. Атомно-абсорбционный анализатор проб горных пород на ртуть АРП-1.-В кн. Методика и техника разведки, Л.,1977, с.35-39.
4. Фурсов В.З. Ртуть - индикатор при геохимических поисках рудных месторождений. М., Недра, 1977, с.144.
5. ОСТ 41-08-249-85 «Управление качеством аналитической работы. Подготовка проб и организация выполнения количественного анализа в лабораториях Мингео СССР. Общие требования». М., 1985.
6. ОСТ 41-08-262-86 «Управление качеством аналитической работы. Внутрилабораторный контроль правильности результатов рядовых количественных анализов твердых негорючих полезных ископаемых и продуктов их переработки». М., 1986.
7. ОСТ 41-08-214-04. Управление качеством аналитических работ. «Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа». М. 2004.

**СХЕМА УСТАНОВКИ
для анализа углей**

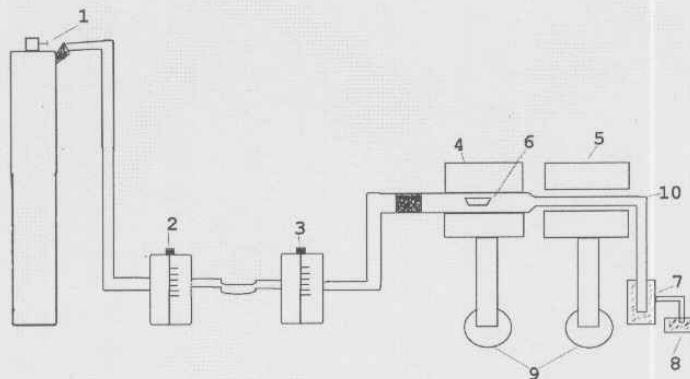


Рис. 1.

1. Баллон с кислородом с редуктором и реометром.
2. Очиститель для кислорода.
3. Осушитель для кислорода.
- 4, 5 Трубчатые печи.
- 6 Лодочка.
- 7, 8 Поглотительные склянки.
- 9 Штатив.
- 10 Кварцевая трубка для сжигания.

**ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. Н.М. ФЕДОРОВСКОГО (ФГУП ВИМС)**

Аккредитованная метрологическая служба, аттестат рег. № 01.00115-01.

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 333

об аттестации методики количественного химического анализа № 333-Х

Методика количественного химического анализа: Определение ртути атомно-абсорбционным беспламенным методом в твердых веществах минерального происхождения

разработана ВСЕГЕИ, ЦЛ ПГО «Востказгеология», Лаб. физических методов исследования ПГО «Донбассгеология», БГГЭ ИМГРЭ, ЦЛ ПГО «Читагеология», Лаб. твердых горючих ископаемых ЦЛ ПГО «Центрказгеология», ЦЛ ПГО «Севказгеология», Всесоюзным научно-исследовательским институтом минерального сырья им. Н.М.Федоровского (ВИМС).

дополнена и актуализирована ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ФГУП «ВИМС»).

аттестована в соответствии с ГОСТ 8.563-96, с изменениями № 1 и № 2 и ОСТ 41-08-205-04.

Аттестация осуществлена: по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики количественного химического анализа.

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

1. Диапазон измерений, значения показателя точности (погрешности) методики при доверительной вероятности $P=0,95$.

Диапазон измерений ртути, мг/кг	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), Δ мг/кг
0,002 – 19,9	0,59 С
20,0 – 50,0	0,51 С

2. Значения нормативов (пределов) контроля погрешности результатов измерений.

2.1. Диапазон измерений, значения нормативов (пределов) контроля внутрилабораторной прецизионности и воспроизводимости.

Диапазон измерений ртути, мг/кг	Значения нормативов (пределов) (для двух результатов измерений $m=2$) мг/кг	
	внутрилабораторного контроля, $P=0,90$	внешнего контроля, $P=0,95$
0,002 – 19,9	0,70 С	0,83 С
20,0 – 50,0	0,61 С	0,72 С

2.2. Диапазон измерений значения нормативов оперативного контроля погрешности (точности) при проведении контроля с использованием образцов для контроля.

Диапазон измерений ртути, мг/кг	Норматив внутрилабораторного контроля погрешности, К, мг/кг ($P=0,90$)	Норматив внешнего контроля погрешности, К, мг/кг ($P=0,95$)
0,002 – 19,9	0,50 С	0,59 С
20,0 – 50,0	0,43 С	0,51 С

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль исполнителем процедуры выполнения анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль правильности результатов анализа;

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения анализа приведен в документе на методику анализа.

Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04. Контроль стабильности и правильности результатов анализа выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04 (раздел 7), ОСТ 41-08-265-04.

Дата выдачи свидетельства: « 27 » октября 2005 г.

Срок действия до: « 27 » октября 2010 г.

УТВЕРЖДЕНО

Заместитель Генерального директора
ФГУП ВИМС



Рогожин А.А.