

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 № 475-Х

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ПОЧВАХ, ПЕСКАХ И ДОННЫХ
ОТЛОЖЕНИЯХ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ НЕПЛАМЕННЫМ
МЕТОДОМ "ХОЛОДНОГО ПАРА"

(редакция 2005 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2006



№ 475-X ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ПОЧВАХ, ПЕСКАХ И
ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ АТОМНО-
АБСОРБЦИОННЫМ НЕПЛАМЕННЫМ МЕТОДОМ
"ХОЛОДНОГО ПАРА "

РАЗРАБОТАНА: ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский
институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского»
(ФГУП «ВИМС»)

ИСПОЛНИТЕЛИ Земцова Л.И.

РАССМОТРЕНА И РЕКОМЕНДОВАНА К
УТВЕРЖДЕНИЮ: Научным советом по аналитическим методам (НСАМ)
при ФГУП «ВИМС» (протокол № 82 от 07.12.2000 г.)

ДОПОЛНЕНА И АКТУАЛИЗИРОВАНА ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский
институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского»
(ФГУП «ВИМС»), 2006 г. (протокол № 91 от 27.12.2005г.)

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 В ПОЧВАХ, ПЕСКАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ НЕПЛАМЕННЫМ МЕТОДОМ "ХОЛОДНОГО ПАРА"

НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для определения массовой концентрации ртути в песках, почве, данных отложениях, грунтах, растительных остатках, горных породах, продуктах технологического передела, отходах промышленных предприятий в диапазоне содержаний от 0,1 мг/кг до 100 мг/кг. Методика неприменима при анализе объектов с соотношением содержаний ртути к селену и теллуру больше чем 1:100:50 соответственно.

1. СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

Определение основано на измерении интенсивности поглощения излучения с длиной волны 253,7 нм моноатомными парами ртути [1-4]. Для этого анализируемую пробу подвергают химической минерализации смесью H_2SO_4 - $HClO_4$ - HNO_3 кислот. Перешедшие в раствор ионы ртути (II) восстанавливают хлоридом олова (II) до элементной. Затем атомы ртути в моноатомном парообразном состоянии выделяют из анализируемого раствора потоком воздуха и переносят в измерительную кювету, где они поглощают проходящее по ней излучение с длиной волны 253,7 нм, источником которого является ртутная лампа. По изменению интенсивности светового потока судят о содержании ртути в растворе. Измерения выполняют на анализаторе ртути «Юлия-2» [7].

Определению ртути мешают ароматические углеводороды (бензол и др.) в газообразном состоянии сильно поглощающие в области 253,7 нм, несколько в меньшей степени поглощают ацетон, водород, оксиды серы (IV) и все оксиды азота. Их мешающее влияние устраняют в процессе минерализации пробы и в момент продувания пробы потоком газа-носителя до введения в раствор хлорида олова (II).

Определению мешают:

- растворимое органическое вещество, препятствующее восстановлению ртути до элементной;
- селен и теллур, выделяющиеся из раствора при добавлении олова (II) в виде элементных и захватывающие ртуть;
- высокий солевой состав анализируемого раствора, который существенно влияет на вынос паров ртути в измерительную кювету. Влияние органического вещества устраняется в процессе минерализации пробы, солевой фон учитывается массой навески, влияние селена и теллура, частично устраняется изменением в ходе анализа. Вынос ртути из раствора начинают сразу после добавления восстановителя, тогда как селену и теллуру на восстановление требуется значительное время. Одновременно с этим резко сокращают количество вводимого восстановителя. Эти операции позволяют проводить определение ртути в присутствии названных элементов при отношении 1:100÷50.

2. ЗНАЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика 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 России [8].

Таблица 1

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

Диапазон измерений ртути, мг/кг	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), $\pm\Delta$, мг/кг
50 - 99	0,41С
20 - 49	0,51С
0,1 - 19	0,59С

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И ПОСУДА

3.1. Средства измерений

- Атомно-абсорбционный анализатор «Юлия-2».
- Потенциометр типа рН-121, работающий в комплекте с анализатором «Юлия-2» в качестве измерительного блока.
- Весы аналитические, лабораторные – 2 класс точности, ГОСТ 24104.
- Весы технические, лабораторные – 4 класс точности ГОСТ 24104.
- Секундомер.
- Колбы мерные, 2-50 (100, 250, 1000)-2, ГОСТ 1770.
- Пипетки мерные 5-2-1 (2), ГОСТ 20292.
- Пипетки мерные 6-2-5 (10), ГОСТ 20292.
- Пипетки мерные 2-2-5 (10, 20, 25), ГОСТ 20292.
- Цилиндры или мензурки мерные 1-5 (10, 25, 50, 100, 500, 1000), ГОСТ 1770.
- Цилиндры с притертыми пробками 2-25 (50), ГОСТ 1770.

3.2. Вспомогательное оборудование, посуда

- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой температурой, ГОСТ 14919 или аналогичная.
- Микрокомпрессор для аквариума МК-Л1М.
- Стаканы химические Н-1-150 (250, 500)ТХС ГОСТ 25336.
- Колбы конические КН-2-100 (250), ТХС ГОСТ 25336.
- Воронки лабораторные В-56-80 ХС, В-75-110 ХС, ГОСТ 25336.
- Трубки хлоркальциевые ТХ-11-1-17(25) ГОСТ 25336

С целью расширения возможностей применения анализатора ртути «Юлия-2» комплект пробирок с барботерными трубками дополнен сосудами большего объема с изготовленными специально для них барботерными трубками.

- Барботерные трубки изготовлены для цилиндров с притертыми пробками объемом 25 см^3 по подобию поставляемых заводом-изготовителем для пробирок.

Цилиндры подбирают одинаковыми по высоте и диаметру с таким расчетом, чтобы его собственная емкость была немногим больше вносимого объема анализируемой пробы, что создает оптимальные условия для перевода паров ртути в измерительную кювету.

- Барботерная трубка должна доходить до дна цилиндра, оставляя зазор не более 1-2 мм. Устройство для продувания микрокомпрессором раствора хлорида олова (II) от атомарного водорода и паров ртути с контролем на анализаторе «Юлия-2». Для этой цели использован цилиндр емкостью 25 см³ с барботерной трубкой.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования с характеристиками не хуже, чем у приведенных выше.

3.3. Стандартные образцы состава

Стандартный образец состава раствора ртути с аттестованной концентрацией 1,0 мг/см³, ГСО 3497.

В отсутствии стандартного образца допускается приготовление раствора из соответствующих химических соединений, согласно приложению 1.

3.4. Реактивы и материалы

- Азотная кислота ГОСТ 4461 х.ч. или ч.д.а.
- Серная кислота ГОСТ 4207 х.ч. или ч.д.а.
- Соляная кислота ГОСТ 31188 х.ч. или ч.д.а.
- Хлорная кислота 57%-ная ТУ 6-09-2878-84 х.ч.
- Калий надсерноокислый ГОСТ 20478 ч.
- Калий двухомовокислый ГОСТ 4220 х.ч. или ч.д.а.
- Калий марганцевоокислый ГОСТ 20490 х.ч. или ч.д.а.
- Кальция хлорид – ТУ-6-09-4711-81ч.
- Олово двуххлористое двуводное ГОСТ 36 ч. или х.ч.
- Натрия гидроксид – ГОСТ 4328 ч. х.ч.
- Фильтры бумажные, обеззоленные, "синяя" и "белая" лента. ТУ 6-09-1678.
- Бумага индикаторная, универсальная рН 1,0-10,0. ТУ 6-09-1181.
- Синтетическое моющее средство (СМС), 2 г растворить в 1000 см³ воды.
- Вода дистиллированная ГОСТ 6709.

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

4. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

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

Температура окружающего воздуха (20±5)⁰С.

Относительная влажность (80±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 осуществляют по действующим у заказчика нормативным документам

- почвы отбирают в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01; 17.4.4.02 и 28168
- донные отложения по ГОСТ
- растительные остатки по ГОСТ 27262

При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в которой указывается:

- цель анализа;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность и фамилия отбирающего пробы, дата.

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85

[6].

6. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

6.1. Подготовка прибора к работе.

Подготовку прибора к работе проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации.

6.2. Приготовление вспомогательных растворов

6.2.1 Дихромат калия 4%-ный водный раствор. Навеску 40 г дихромата калия растворяют в стакане в 300 см³ дистиллированной воды и переносят в колбу вместимостью 1 дм³ и доводят водой до метки. Срок хранения не ограничен.

6.2.2 Раствор для разбавления – 0,1%-ный раствор дихромата калия в азотной кислоте.

В колбу вместимостью 1 дм³ вливают 500 см³ дистиллированной воды, 100 см³ азотной кислоты пл. 1,4 г/см³ и 25 см³ 4%-ного раствора дихромата калия. Доводят до метки водой. Срок хранения не ограничен.

6.2.3 Хлорид олова (II) – 10%-ный и 20%-ный растворы в соляной кислоте, разбавленной 1:1. Растворяют при нагревании 25 и 50 г двухводного хлорида олова (II) в 125 см³ соляной кислоты пл. 1,19 г/см³. Содержимое стакана охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают водой до метки, закрывают стеклянной или полиэтиленовой пробкой и перемешивают. Хранят раствор в темном прохладном месте с кусочком металлического олова. Если в процессе хранения раствора все олово растворилось, то добавляют новый кусочек металла.

Возможные следы ртути и водорода перед началом измерений удаляют барботированием воздухом в течение 5-10 мин., используя для этой цели аквариумный насос и цилиндр объемом 25 см³ или 50 см³ с барботерной трубкой.

6.2.4 Смесь кислот H₂SO₄-HClO₄-HNO₃ в соотношении 1:1:2. Осторожно смешивают по 300 см³ хлорной и серной кислот и 600 см³ азотной кислоты. После охлаждения перемешивают. Хранят в темной склянке. Раствор должен быть бесцветным.

6.2.5 Поглотительный раствор калий перманганат – 4% раствор в 1%-ной азотной кислоте.

Навеску перманганата калия массой 4 г растворяют в 50 см³ дистиллированной воды, добавляют 1 см³ азотной кислоты пл. 1,4 г/см³ и разбавляют дистиллированной водой до 100 см³. Раствор служит для улавливания

паров ртути из воздуха после выхода его из измерительной кюветы. Раствор меняют как только его цвет из фиолетового переходит в розовый или на стенках сосуда появляется темный налет MnO_2 .

6.2.6. Раствор дихромата калия для ополаскивания цилиндров и пробирок – 1%-ный раствор дихромата калия в 5%-ной азотной кислоте.

6.3. Приготовление градуировочных растворов ртути.

Раствор А с концентрацией 100 мкг ртути в $см^3$. Готовят из раствора ГСО 3497-86, имеющего массовую концентрацию 1 мг/ $см^3$ и находящийся в стеклянной ампуле вместимостью 6 $см^3$. После вскрытия ампулы отбирают пипеткой 5,0 $см^3$ раствора и переносят в мерную колбу на 50 $см^3$. Доводят до метки раствором для разбавления (6.2.2).

Раствор Б с концентрацией 10 мкг ртути в $см^3$. 10,0 $см^3$ раствора А разбавляют в мерной колбе на 100 $см^3$ раствором для разбавления.

Раствор В с концентрацией 1,0 мкг ртути в $см^3$ готовят десятикратным разбавлением раствора Б раствором для разбавления. Растворы А, Б, В устойчивы 6 месяцев.

Растворы для построения градуировочных графиков готовят из стандартных растворов в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$ и 250 $см^3$ в соответствии с табл. 2. Объем раствора в колбах доводят до метки раствором для разбавления (6.2.2).

Растворы градуировочных графиков устойчивы не более 3 мес.

Для диапазона определяемых содержаний от 1 мкг/ $дм^3$ до 20 мкг/ $дм^3$ (г.р. 1÷8) на измерение аналитического сигнала поступает 2 $см^3$ раствора, для диапазона 0,75 мкг/ $дм^3$ -10 мкг/ $дм^3$ (г.р. 1÷5,12) поступает 5 $см^3$ раствора, для диапазона 0,1 мкг/ $дм^3$ -2,5 мкг/ $дм^3$ (г.р. 9÷12,1,2) – 25 $см^3$ раствора.

Все стандартные и градуировочные растворы должны храниться в колбах с притертыми стеклянными пробками или с хорошо подобранными полиэтиленовыми.

Таблица 2

Состав и количество растворов для построения градуировочных графиков при определении ртути

Градуировочные растворы п/п	Массовая концентрация ртути в градуировочных растворах		Объем градуировочного раствора $см^3$	Аликвотная часть разбавляемого раствора	
	мкг/ $дм^3$	мкг/ $см^3$		$см^3$	раствор
1.	1,0	0,0010	250/100	2,5/1,0	Станд. раствор В
2.	2,5	0,0025	100	2,5	"-
3.	5,0	0,0050	100	5,0	"-
4.	7,5	0,0075	100	7,5	"-
5.	10,0	0,010	100	10,0	"-
6.	12,5	0,0125	100	12,5	"-
7.	15,0	0,015	100	15,0	"-
8.	20,0	0,020	100	20,0	"-
9.	0,1	0,0001	250	25	Градуировочный р-р № 1
10.	0,25	0,00025	250	25	Градуировочный р-р № 2
11.	0,5	0,00050	250	25	Градуировочный р-р № 3
12.	0,75	0,00075	250	25	Градуировочный р-р № 4

Для каждого градуировочного раствора и раствора для разбавления проводят по три независимых измерения. Определяют среднее арифметическое значение каждого раствора и строят градуировочные графики в координатах С и А, где:

С – концентрация ртути в градуировочных растворах мкг/дм³;

А – атомное поглощение в относительных единицах для раствора для разбавления (J_{pp}) за вычетом показания для градуировочного раствора (J_{гр}).

В процессе одной серии измерений газодинамический режим, дозировка хлорида олова (П) и объем раствора, поступающий на измерение аналитического сигнала должны быть постоянными.

7. КОНТРОЛЬ СТАБИЛЬНОСТИ ГРАДУИРОВОЧНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Градуировочные растворы для построения и проверки градуировочных графиков готовят в день проведения анализа. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (отвечающие по содержанию приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца градуировки следующего условия:

$$|C - C_0| \leq 0,33 \Delta, \text{ где}$$

С – результат контрольного измерения массовой концентрации в образце для градуировки,

C₀ – аттестованное значение массовой концентрации компонента в образце для градуировки,

Δ - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации компонента в образце для градуировки C₀ (табл. 1).

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

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

8. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

8.1. Подготовка пробы к анализу.

Навеску пробы массой 0,1-2 г помещают в термостойкую коническую колбу вместимостью 100-250 см³, приливают 10 см³ смеси кислот (6.2.4). Приливать кислоту следует небольшими порциями, т.к. в присутствии высоких содержаний карбонатной породы возможны потери пробы из-за выброса.

Содержимое колбы тщательно перемешивают, покрывают часовым стеклом и оставляют на 12 часов около теплой плитки.

На следующий день колбы нагревают на плите с закрытой спиралью при температуре 100-120°C до полного разложения, о чем судят по прекращению выделения оксидов азота и просветлению раствора.

В присутствии высоких содержаний органического вещества разложение пробы проводят сначала на водяной бане при температуре 60-80°. При более высокой температуре реакция окисления протекает бурно и возможны потери ртути в результате улетучивания. Когда основная масса органического вещества разложилась, о чем свидетельствует снижение концентрации бурых паров, пробы переносят на плитку и продолжают нагревание раствора до полного его обесцвечивания и полного исчезновения следов оксидов азота, не допуская однако появления паров хлорной кислоты. При анализе растительных остатков в процессе разложения дополнительно вводят азотную кислоту (несколько раз порциями по 3-5 см³).

После разложения пробы, колбы снимают с плитки, охлаждают, добавляют 25 см³ воды, 1 см³ 4%-ного дихромата калия (7.2.1), перемешивают, прибавляют 0,5 г пересульфата калия (для дополнительного разложения органических веществ) нагревают для растворения солей и кипятят в течение 5-10 мин. следя за тем, чтобы раствор оставался желтым, что свидетельствует о наличии окислителя (K₂Cr₂O₇) в растворе. Содержимое из конической колбы переносят в мерную колбу емкостью 50 см³ или 100 см³, доводят до метки водой, перемешивают и оставляют до следующего дня.

8.2. Определение ртути.

Содержимое колбы отфильтровывают через сухой фильтр в сухой стакан. В зависимости от предполагаемого содержания ртути отбирают аликвотную часть раствора 2-5-25 см³. Атомное поглощение приготовленных растворов измеряют как это описано в инструкции по эксплуатации анализатора «Юлия-2» с той разницей, что при 5 см³ анализируемого объема поток газа-носителя обеспечивается в положении 3 ручкой регулировки, а при 25 см³ положением 5, считая от минимума.

Для поглощения паров кислоты и влаги между анализируемой пробой и кюветой поставлен осушитель – хлоркальциевая трубка, заполненная хлоридом кальция или гидроксидом натрия.

Через приготовленный к измерению раствор пропускают в течение 3-4 мин. поток воздуха, чтобы убедиться в отсутствии летучих компонентов в пробе. Если последние присутствуют, то воздух пропускают до тех пор, пока стрелка индикаторного прибора не вернется в исходное положение.

Поток воздуха прекращают и при объеме анализируемых аликвотных частей раствора 2 см³ и 5 см³ вносят 1 см³ и 2 см³ 10%-ного раствора хлорида олова (II), а при 25 см³ – 2 см³ 20%-ного раствора хлорида олова (II). Барботерную трубку опускают, встряхивают раствор в ручную, если он в пробирке. Если анализируемый раствор в цилиндре, то на одно мгновение включают микрокомпрессор, чтобы перемешать раствор с оловом (II) и оставляют на 1 мин. О наличии избытка олова в растворе судят по переходу желтой окраски раствора в голубую.

Через 1 мин. включают поток газа-носителя и фиксируют максимальное отклонение стрелки; воздух продолжают пропускать до тех пор, пока стрелка не вернется к начальной величине.*

* **Примечание** - При работе с цилиндрами после того как стрелка индикаторного прибора начала возвращаться в исходное положение, барботерную трубку вынимают из цилиндра, ополаскивают водой, опускают в пустой цилиндр такого же объема и продолжают пропускать воздух пока стрелка прибора не вернется к начальной величине абсорбции.

Оставшийся в колбе раствор может быть использован для повторного измерения из такой же или меньшей (большей) аликвотной части раствора. Если работают в том же объеме, не переходя на другой график, то меньшие по объему аликвоты разбавляют раствором для разбавления (7.2.2). Эту операцию, т.е. анализ из двух разных по объему аликвотных частей раствора, следует проводить всегда, когда анализируют большие навески (1-2 г), чтобы исключить влияние солевого состава на вынос ртути из раствора в измерительную кювету. Разбавления проводят до тех пор, пока два последних не покажут одинаковое содержание ртути в пробе.

Иногда при добавления олова (II) к раствору желтая окраска переходит не в голубую, а грязно-коричневую. Это указывает на присутствие в растворе селена (теллура). В этом случае раствор разбавляют таким образом, чтобы его окраска после добавления олова (II), в том количестве, которое рекомендовано при работе с этим объемом было голубой. К новой аликвотной части, которая была установлена предыдущим разбавлением, дают 0,5 мл 10%-ного раствора SnCl_2 и сразу же включают поток газа-носителя, помогая ручным встряхиванием пробирки или цилиндра как можно быстрее перевести ртуть в измерительную кювету.

Содержимое цилиндра выливают, цилиндр хорошо промывают водопроводной водой, затем ополаскивают кислым 1%-ным раствором дихромата калия (7.2.6) и заполняют новой пробой.

Аналогично рабочим растворам измеряют атомное поглощение раствора «контрольного» опыта и растворов для построения градуировочного графика.

9. ОБРАБОТКА И ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Содержание ртути в анализируемой пробе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{C_{\text{но}} \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{ал}} \cdot m}, \text{ где}$$

C – содержание ртути в мкг в 1 г; мг в 1 кг;

$C_{\text{но}}$ – масса ртути, содержащаяся в объеме пробы, взятой на измерение аналитического сигнала и найденная по градуировочному графику, мкг;

$V_{\text{ал}}$ – объем пробы, взятый на анализ, см^3 ;

$V_{\text{к}}$ – общий объем раствора в который переведена анализируемая проба, см^3 ;

m – масса навески пробы, взятой на анализ, г.

или по формуле $C = \frac{C_{\text{но}} \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{ал}} \cdot m} \cdot K$, где

K – коэффициент, учитывающий разбавление анализируемого раствора, поступающего на измерение аналитического сигнала по отношению к стандартным условиям.

Коэффициент K рассчитывается по формуле:

$$K = \frac{25(5)}{V_n}, \text{ где}$$

V_n – новая аликвотная часть раствора, из которой проводится определение ртути, см^3 ;

$25(5)$ – аликвотная часть раствора, заложенная в градуировочный график, см^3 .

10. ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Результат измерения заносят в протокол анализа в виде

$$C \pm \Delta, P = 0,95,$$

где C – результат анализа, выраженный массовой долей ртути, мг/кг ;

Δ – характеристика погрешности измерения для данной массовой доли ртути (C) при $P = 0,95$.

Значения Δ приведены в табл. 1.

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

11. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ КХА

11.1. 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
0,1 – 19	0,70 C	0,35 C
20 – 49	0,60 C	0,30 C
50 – 99	0,49 C	0,25 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 $d = 2,33 \cdot \tilde{\sigma}_{cx}$, $P=0,90$.

11.2. 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.

12. 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.

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.

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.

13. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

13.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

13.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

13.5 При выполнении анализа необходимо соблюдать правила техники безопасности, предусмотренные при работе в химических лабораториях [5].

14. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Виткун В.А., Зелюкова Ю.В., Кравченко Т.В., Полуэктов Н.С. Журн. аналит. химии. 1976. 31 № 1. с. 388.
2. Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова П.А. Аналитическая химия ртути. М. Изд-во АН СССР. 1974. 228с.
3. Дидоренко Т.О., Полуэктов Н.С., Волкова Г.А., Зелюкова Ю.В. Журн. аналит. химии. 1984. 39 № 11. с. 937.
4. Полуэктов Н.С., Виткун Р.А., Зелюкова Ю.В. Журн. аналит. химии. 1964, т. 19, с. 937.
5. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., ВИЭМС, 1976.
6. ОСТ 41-08-249-85 Подготовка проб к организации выполнения количественного анализа в лабораториях Мингео СССР.
7. Пензенский приборостроительный завод. Анализатор ртути «Юлия-2». Руководство по эксплуатации.
8. ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. Нормы и погрешности при определении химического состава минерального сырья и квалификации методик лабораторного анализа по точности результатов.

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

Аккредитованная метрологическая служба, аттестат рег. № 01.00115-01

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 475

об аттестации методики количественного химического анализа № 475-Х

Методика количественного химического анализа: Определение ртути в почвах, песках и донных отложениях атомно-абсорбционным непламенным методом «холодного пара»

разработана Всероссийским 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 интервала, в которых находится погрешность методики), Δ , мг/кг
0,1 – 19	0,59 С
20 – 49	0,51 С
50 – 99	0,41 С

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

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

Диапазон измерений ртути, мг/кг	Значения нормативов (пределов) (для двух результатов измерений $m=2$), мг/кг	
	внутрिलाбораторного контроля, $P=0,90$	внешнего контроля, $P=0,95$
0,1 – 19	0,70 С	0,83 С
20 – 49	0,60 С	0,71 С
50 – 99	0,49 С	0,58 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)
0,1 – 19	0,50 С	0,59 С
20 – 49	0,43 С	0,51 С
50 – 99	0,35 С	0,41 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» декабря 2005 г.

Срок действия до: «27» декабря 2010 г.

УТВЕРЖДЕНО

Заместитель Генерального директора
ФГУП ВИМС



Рогожин А.А.