**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО**

**ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **НАЦИОНАЛЬНЫЙ****СТАНДАРТ****РОССИЙСКОЙ****ФЕДЕРАЦИИ** | **ГОСТ Р*****(проект,******первая редакция)*** |

**Технологические вспомогательные средства**

**бентониты**

**Технические требования и методы испытаний**

***Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения***

**Москва**

**Российский институт стандартизации**

**202 \_\_**

**Предисловие**

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным научным учреждением «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия» (ФГБНУ СКФНЦСВВ), Общество с ограниченной ответственностью «БИОРОСТ» (ООО «БИОРОСТ»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации 154 «Пищевые добавки, ароматизаторы, соль пищевая»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от \_\_\_\_\_\_\_\_ № \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

4 Введен впервые

*Правила применения настоящего стандарта установлены в* [статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. N 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации](http://docs.cntd.ru/document/420284277)»*. Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок - в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования - на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.rst.gov.ru)*

Оформление. ФГБУ «РСТ», 202\_\_\_

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

**Содержание**

Введение

1 Область применения

2 Нормативные ссылки

3 Термины и определения

4 Технические требования

5 Правила приемки

6 Отбор проб

6.1 Оборудование

6.2 Общие требования

6.3 Отбор проб из упаковок

6.3.1 Случайный отбор проб

6.3.2 Точечные пробы

6.3.3 Объединенная проба

6.4 Лабораторная проба

6.5 Арбитражная проба

6.6 Упаковка и маркировка проб

6.6.1 Упаковка проб

6.6.2 Маркировка проб

6.7 Акт отбора проб

7 Методы испытаний

7.1 Общие требования

7.1.1 Требования к условиям измерений

7.1.2 Требования безопасности и охраны окружающей среды

## 7.1.3 Требования к квалификации операторов

7.2 Контроль внешнего вида и цвета

7.3 Контроль вкуса и запаха

7.3.1 Сущность метода

## 7.3.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, материалы и реактивы

## 7.3.3 Проведение испытания

7.4 Определение массовой доли монтмориллонита

7.5 Определение массовой доли влаги

**7.5.1 Сущность метода**

**7.5.2** Средства измерений, испытательное оборудование, вспомогательные устройства, **реактивы** и материалы

7.5.3 Подготовка к выполнению измерений

7.5.3.1 Отбор и подготовка проб

7.5.3.2 Подготовка посуды

7.5.3.3 Подготовка эксикатора

7.5.3.4 Подготовка и использование анализатора влажности, шкафа сушильного и весов

7.5.4 Выполнение измерений

7.5.4.1 Определение массовой доли воды в бентоните (влажности) с использованием сушильного шкафа и весов

7.5.4.2 Определение массовой доли воды в бентоните (влажности) с использованием анализатора влажности

7.5.4.3 Оформление результатов измерений

7.5.4.4 Процедуры обеспечения достоверности измерений

7.6 Определение уровня рН

7.6.1 Сущность метода

7.6.2 Средства измерений, оборудование, **посуда** и материалы

7.6.3 Отбор и подготовка проб

7.6.4 Подготовка посуды, рН-метра, приготовление буферных растворов

7.6.4.1 Подготовка посуды

7.6.4.2 Подготовка к использованию рН-метра

7.6.4.3 Приготовление буферных растворов

7.6.5 Выполнение измерений

7.6.5.1 Приготовление водной вытяжки (суспензии) из бентонита

7.6.5.2 Настройка рН–метра

7.6.5.3 Измерение рН водной вытяжки (водного экстракта) бентонита

7.6.6 Оформление результатов измерения

7.6.7 Процедуры обеспечения достоверности измерений

7.6.8 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности

7.6.9 Контроль воспроизводимости результатов измерений

7.7 Определение сорбции белка

**7.7.1 Сущность метода**

7.7.2 Средства измерений, испытательное оборудование, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

7.7.3 Отбор и подготовка проб

7.7.4 Подготовка посуды

7.7.5 Подготовка и использование фотоколориметра

7.7.6 Приготовление растворов

7.7.6.1 Раствор трихлоруксусной кислоты с концентрацией 800 г/дм3

7.7.6.2 Раствор бычьего сывороточного альбумина

7.7.6.3 Раствор А

7.7.6.4 Раствор Б

7.7.6.5 Раствор 5 %-ной водной суспензии бентонита

7.7.7 Выполнение измерений

7.7.7.1 Построение градуировочного графика

7.7.7.2 Процедура определения белка в растворе, обработанном суспензией бентонита

7.7.7.3 Обработка результатов

7.7.8 Оформление результатов измерений

7.7.9 Процедуры обеспечения достоверности измерений

7.8 Определение индекса набухания и набухаемости

**7.8.1 Сущность метода**

**7.8.2 Средства измерений, испытательное оборудование, вспомогательные устройства, реактивы и материалы**

7.8.3 Отбор и подготовка проб

7.8.4 Подготовка посуды

7.8.5 Выполнение измерений

**7.8.5.1 Проведение испытания** для определения индекса набухания

**7.8.5.2 Проведение испытания** для определения набухаемости

**7.8.6 Обработка результатов**

7.8.7 Оформление результатов измерения

7.8.8 Процедуры обеспечения достоверности результатов измерений

7.9 Определение массовой доли песчаной фракции

**7.9.1 Сущность метода**

**7.9.2 Средства измерений, испытательное оборудование, вспомогательные устройства, материалы и реактивы**

7.9.3 Отбор проб

7.9.4 Подготовка посуды

7.9.5 Выполнение измерений

7.9.6 Оформление результатов измерения

7.9.7 Процедуры обеспечения достоверности измерений

7.10 Определение содержания металлов

7.10.1 Определение массовых концентраций натрия, кальция, железа, свинца, кадмия и мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии

7.10.1.1 Сущность метода

7.10.1.2 Средства измерений, стандартные образцы, испытательное оборудование, вспомогательные устройства и реактивы

7.10.1.2.1 Средства измерений

7.10.1.2.1.2 Стандартные образцы

7.10.1.2.1.3 Испытательное оборудование и вспомогательные устройства

7.10.1.2.1.4 Реактивы

7.10.1.3 Отбор и подготовка проб

7.10.1.3.1 Отбор и подготовка анализируемого образца пробы

7.10.1.3.2 Проведение предварительной пробоподготовки

7.10.1.4 Подготовка посуды, оборудования, реактивов

7.10.1.4.1 Подготовка посуды

7.10.1.4.2 Подготовка оборудования

7.10.1.4.3 Подготовка растворов

7.10.1.4.3.1 Раствор азотной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³

7.10.1.4.3.2 Градуировочные растворы

7.10.1.4.4 Установление градуировочных характеристик

7.10.1.4.1 Построение градуировочной зависимости

7.10.1.4.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

7.10.1.5 Выполнение измерений

7.10.1.6 Обработка результатов измерений

7.10.1.7 Оформление результатов измерений

7.10.1.8 Процедуры обеспечения достоверности измерений

7.10.2 Определение массовой концентрации ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии

7.10.2.1 Сущность метода

7.10.2.2 Средства измерений, стандартные образцы, испытательное оборудование, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

7.10.2.2.1 Средства измерений

7.10.2.2.2 Стандартные образцы

7.10.2.2.3 Испытательное оборудование

7.10.2.2.4 Вспомогательные устройства

7.10.2.2.5 Реактивы и материалы

7.10.2.3 Подготовка к выполнению измерений

7.10.2.3.1 Отбор и подготовка проб

7.10.2.3.2 Проведение предварительной пробоподготовки

7.10.2.3.3 Подготовка посуды

7.10.2.3.4 Подготовка оборудования

7.10.2.3.5 Подготовка растворов

7.10.2.3.5.1 Раствор калия марганцовокислого с массовой концентрацией 50 г/дм3

7.10.2.3.5.2 Раствора гидроксиламина гидрохлорида массовой концентрации 100 г/дм3

7.10.2.3.5.3 Раствор олова двухлористого массовой концентрации 100 г/дм3

7.10.2.3.5.4 Раствор азотной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³

7.10.2.3.6 Подготовка градуировочных растворов

7.10.2.3.7 Установление градуировочной характеристики

7.10.2.3.8 Контроль стабильности градуировочной характеристики

7.10.2.4 Выполнение измерений

7.10.2.4.1 Регистрация аналитических сигналов на приборе

7.10.2.5 Обработка результатов измерений

7.10.2.6 Оформление результатов измерения

7.10.2.7 Процедуры обеспечения достоверности измерений

8 Транспортирование и хранение

9 Требования к процессам утилизации

## Библиография

Приложение А (обязательное) Количественный рентгенодифракционный анализ (КРДА) горных пород, руд и материалов по методу Ритвельда

Приложение Б (справочное) Подготовка стандартных буферных растворов

**Введение**

Бентониты являются технологическим вспомогательным средством, широко востребованным при изготовлении винодельческой продукции, в частности для повышения и стабилизации качества алкогольной продукции за счет их способности соединяться c нестабильными белками с последующим их осаждением.

Настоящий стандарт разработан с целью установления на территории Российской Федерации единых требований, предъявляемых к качеству объекта стандартизации, а также к методам контроля с учетом мировых норм.

Методы контроля, предлагаемые для использования в рамках данного стандарта, аттестованы в установленном порядке и гармонизированы с международными аналогами.

Разработанный стандарт направлен на предоставление потребителям – изготовителям винодельческой продукции необходимой и достаточной информации о классификации бентонитов, основных характеристиках, методах контроля их качества и безопасности.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|

|  |
| --- |
| **НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ** |

**технологические вспомогательные средства****бентониты****Технические требования и методы испытаний**Auxiliary technological means. Bentonites. Requirements and methods of testing

|  |
| --- |
|   |

 **Дата введения –**  |

**1 Область применения**

Настоящий стандарт распространяется на бентониты в форме порошка или гранул, применяемые в качестве технологических вспомогательных средств при изготовлении алкогольной продукции с целью осветления и/или стабилизации белков в сусле, винодельческой продукции, сброженных плодовых материалах, спиртных напитках.

**2 Нормативные ссылки**

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.135-2004 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Стандарт-титры для приготовления буферных растворов - рабочих эталонов pH 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения

ГОСТ 8.298-2013 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Колориметры фотоэлектрические лабораторные. Методика поверки

ГОСТ 8.579-2019 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Требования к количеству фасованных товаров при их производстве, фасовании, продаже и импорте

ГОСТ 12.0.004-2015 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.019-2017 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 83-79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 450-77 Кальций хлористый технический. Технические условия

ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2156-76 Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 2226-2013 Мешки из бумаги и комбинированных материалов. Общие технические условия

ГОСТ 3118-77 (СТ СЭВ 4276-83) Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4165-78 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5456-79 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия

ГОСТ 5962-2013 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ 6613-86 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 14192-96 Маркировка грузов

ГОСТ 14262-78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 15846-2002 Продукция, отправляемая в районы Крайнего Севера и приравненные к ним местности. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение

ГОСТ 16287-77 Электроды стеклянные промышленные для определения активности ионов водорода ГСП. Технические условия

ГОСТ 17792-72 Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда

ГОСТ 19360-74 Мешки-вкладыши пленочные. Общие технические условия

ГОСТ 19710-2019 Этиленгликоль. Технические условия

ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 21400-75 Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 22967-90 (СТ СЭВ 2486-80, СТ СЭВ 3399-81) Шприцы медицинские инъекционные многократного применения. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 23932-90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 29027-91 Влагомеры твердых и сыпучих веществ. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 30178-96 Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов

ГОСТ 32522-2013 Мешки тканые полипропиленовые. Общие технические условия

ГОСТ ISO 21898-2013 Упаковка. Контейнеры мягкие (МК) для неопасных грузов

ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ 30178-96 Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов

ГОСТ Р ИСО 2859-1-2007 Статистические методы. Процедуры выборочного контроля по альтернативному признаку. Часть 1. Планы выборочного контроля последовательных партий на основе приемлемого уровня качества

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 8.568-2017 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Аттестация испытательного оборудования. Основные положения

ГОСТ Р 8.857-2013 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). рН-метры. Методика поверки

ГОСТ Р 51568-99 (ИСО 3310-1-90) Сита лабораторные из металлической проволочной сетки. Технические условия

ГОСТ Р 51823-2001 Алкогольная продукция и сырье для ее производства. Метод инверсионно-вольтамперометрического определения содержания кадмия, свинца, цинка, меди, мышьяка, ртути, железа и общего диоксида серы

ГОСТ Р 52501-2005 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 55982-2014 Кислота уксусная для пищевой промышленности. Технические условия

ГОСТ Р 58144-2018 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ Р 55982-2014 Кислота уксусная для пищевой промышленности. Технические условия

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

**3 Термины и определения**

В настоящем стандарте применены термины по [1] - [3], а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **бентонит**: Порошок или гранулы тонкодисперсной глины, состоящей не менее чем на 60 % из минерала монтмориллонита.

Примечания:

1. Монтмориллонит представляет собой глинистый минерал, относящийся к подклассу филлосиликатов, группе диоктаэдрических смектитов, состав которых выражается структурной формулой $M\_{x}^{+}Si\_{4}Al\_{2-x}(Fe^{2+},Mg)\_{x}O\_{10}(OH)\_{2}∙nH\_{2}O$ ,

где *x* изменяется в пределах от 0,1 до 0,6;

*M* – катионы типа *Na, Са, Mg* и т.п.

2. Бентониты способны соединяться с окрашенными веществами.

3.2 **партия:** Определенное количество изготовленного предприятием бентонита одного наименования, однородное по своим физико-химическим показателям, произведенного в определенный интервал времени, одинаково упакованного, с одной датой изготовления, сопровождаемое одним комплектом документов.

3.3 **точечная проба:** Проба бентонита, отбираемая от партии для получения объединенной пробы из мест, установленных настоящим стандартом.

3.4 **объединенная проба:** Проба бентонита, полученная путем объединения точечных проб.

3.5 **лабораторная проба:** Проба бентонита, отобранная от объединенной пробы методом квартования и предназначенная для проведения всех испытаний, предусмотренных настоящим стандартом.

3.6 **арбитражная проба:** Проба бентонита, отобранная от объединенной пробы методом квартования, предназначенная для хранения в специально отведенном месте в течение установленного срока годности продукта на случай разногласий, возникших при определении физико-химических показателей.

**4 Технические требования**

4.1 Бентониты должны соответствовать требованиям настоящего стандарта и техническим условиям на бентониты конкретных марок.

4.2 Бентониты в зависимости от количества содержания монтмориллонита подразделяются:

- на высший сорт;

- первый сорт,

- второй сорт.

4.3 Внешний вид и цвет:

Бентониты должны быть в виде порошка, сферических или цилиндрических гранул от белого до серого, бежевого, розового или зеленого цвета.

4.4 Вкус и запах

Бентониты должны быть без постороннего запаха (например, плесени) и не должны изменять вкус вина.

4.5 По физико-химическим показателям бентониты должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 1.

Таблица 1

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| №пп | Наименование показателя | Норма |
| высший сорт | первый сорт | второй сорт |
|  | Массовая доля монтмориллонита, % | более 80,0 | 70,0 - 80,0 | более 60,0 и менее 70,0 |
|  | Массовая доля влаги, % | 5-10 |
|  | рН водной суспензии, ед. | 7,0-11,0 |
|  | Сорбция белка, %, не менее  | 25 |
|  | Индекс набухания, не менее, см3 | более 24 | 22 - 24 | – |
|  | Набухаемость, %, не менее | 80 |
|  | Масса песчаной фракции, г/100 г, не более | 4,0 |
|  | Массовая доля натрия, г/кг, менее | 35,0 |
|  | Массовая доля кальция, г/кг, менее | 0,60 |
|  | Массовая доля железа, г/кг, менее | 0,60 |
|  | Массовая доля свинца, мг/кг, не более | 2,0 |
|  | Массовая доля кадмия, мг/кг, не более | 2,0 |
|  | Массовая доля мышьяка, мг/кг, не более | 2,0 |
|  | Массовая доля ртути, мг/кг, не более | 1,0 |

4.6 Остаточное количество бентонита в алкогольной продукции не допускается.

4.7 Для изготовления бентонитов используют бентонитовую глину.

При изготовлении бентонитов допускается использовать пищевые добавки и технологические вспомогательные средства, соответствующие [1].

По показателям безопасности бентонитовая глина должна соответствовать требованиям [1], [4].

4.8 Бентониты упаковывают:

- в мягкие контейнеры (МК) для неопасных грузов, соответствующие требованиям ГОСТ ISO 21898. МК должны быть укомплектованы полиэтиленовым вкладышем, соответствующим требованиям ГОСТ 19360,

- тканые полипропиленовые мешки по ГОСТ 32522 или бумажные мешки по ГОСТ 2226, укомплектованные полиэтиленовым вкладышем, соответствующим требованиям ГОСТ 19360.

По согласованию с потребителем допускается использование других видов упаковки, обеспечивающих количественную и качественную сохранность бентонитов.

По показателям безопасности, используемая упаковка должна соответствовать требованиям [5].

Предельная масса брутто бентонита в МК не должна превышать их грузоподъемность, определенную заводом-изготовителем.

Предельная масса брутто бентонита в мешке не должна превышать 50 кг.

Масса брутто бентонита в упаковке должна соответствовать номинальному количеству, указанному в маркировке, с учетом допускаемых отклонений.

Пределы допускаемых отрицательных отклонений содержимого нетто в единице упаковки от номинального количества – по ГОСТ 8.579.

Бентониты, отправляемые в районы Крайнего Севера и приравненные к ним местности, упаковывают в соответствии с требованиями ГОСТ 15846.

4.9 Маркировка в соответствии с [1].

На каждую упаковочную единицу наклеивают этикетку с указанием следующей информации:

- наименование продукции с указанием марки и сорта;

- наименование и адрес организации-изготовителя;

- номер партии;

- дата изготовления;

- масса нетто, брутто, г или кг;

- обозначение настоящего стандарта;

- условия хранения и транспортирования.

Информацию на этикетку наносят типографским или иным способом, обеспечивающим четкое прочтение на протяжении всего срока хранения. Текст маркировки должен быть на русском языке.

Допускается нанесение иной информации, не противоречащей требованиям законодательства РФ и настоящего стандарта.

Транспортная маркировка – в соответствии с требованиями [1] и ГОСТ 14192 с нанесением манипуляционных знаков: "Беречь от влаги", "Беречь от солнечных лучей".

**5 Правила приемки**

5.1 Приемку бентонитов проводят партиями.

5.2 Для проверки качества и маркировки упаковки применяют одноступенчатый выборочный план нормального контроля уровня S-4\*. Для проверки должна быть отобрана выборка, объем которой указан в таблице 2. Если число несоответствующих единиц транспортной упаковки менее приемочного числа или равно ему, партию признают приемлемой. Если число несоответствующих единиц транспортной упаковки превышает браковочное число или равно ему, партию признают неприемлемой.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

\* Планы контроля, установленные в настоящем стандарте, разработаны в соответствии с ГОСТ Р ИСО 2859-1-2007.

Оценка проводится по каждому из контролируемых показателей отдельно:

1) соответствие транспортной упаковки требованиям;

2) правильность нанесения маркировки;

3) наличие загрязнений.

Таблица 2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
| Количество единиц упаковки в партии, шт. | Объем выборки, шт. | Приемочное число (Ас) | Браковочное число (Re) |
|  До 90 включ. | 5 | 1 | 2 |
| От 91 до 150 включ. | 8 | 2 | 3 |
| От 151 до 500 включ. | 13 | 3 | 4 |
| От 501 до 1200 включ. | 20 | 5 | 6 |
|  Более 1200 | 32 | 7 | 8 |

5.3 Для контроля показателей качества (вкус, запах, внешний вид, цвет, физико-химические показатели) бентонита применяют двухступенчатый выборочный план нормального контроля уровня S-4. Для проверки должна быть отобрана выборка первой ступени плана, объем которой указан в таблице 3. Если число несоответствующих единиц продукции в первой выборке менее приемочного числа первой ступени или равно ему, партию признают приемлемой. Если число несоответствующих единиц продукции, обнаруженных в первой выборке, превышает браковочное число первой ступени или равно ему, партию признают неприемлемой. Если число несоответствующих единиц продукции первой выборки лежит в интервале между приемочным и браковочным числами первой ступени, необходимо контролировать вторую выборку, объем которой указан в таблице 3. Число несоответствующих единиц продукции, обнаруженных в первой и второй выборках, суммируют. Если суммарное число несоответствующих единиц продукции менее приемочного числа второй ступени или равно ему, партию признают приемлемой. Если суммарное число несоответствующих единиц продукции превышает браковочное число второй ступени или равно ему, партию признают неприемлемой.

Таблица 3

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Количество единиц упаковки в партии, шт. | Объем выборки первой ступени, шт. | Приемочное число (Ас) первой ступени | Браковочное число (Re) первой ступени | Объем выборки второй ступени, шт. | Приемочное число (Ас) второй ступени | Браковочное число (Re) второй ступени |
|  До 90 включ. | 3 | 0 | 3 | 2 | 1 | 2 |
| От 91 до 150 включ. | 5 | 0 | 5 | 3 | 3 | 4 |
| От 151 до 500 включ. | 8 | 1 | 8 | 4 | 4 | 5 |
| От 501 до 1200 включ. | 13 | 2 | 13 | 5 | 6 | 7 |
|  Более 1200 | 20 | 3 | 20 | 6 | 9 | 10 |

5.4 При получении неудовлетворительных результатов контроля качества хотя бы по одному показателю проводят повторное испытание на выборке того же объема, взятой из той же партии. Результаты повторных испытаний распространяются на всю партию.

**6 Отбор проб**

**6.1 Оборудование**

6.1.1 Инструменты из химически нейтральных материалов, предусматривающие отбор проб с различной глубины упаковок.

6.1.2 Делительное устройство, предназначенное для уменьшения объема объединенной пробы с целью получения лабораторных проб.

**6.2 Общие требования**

6.2.1 Отбор проб проводят специалисты, уполномоченные покупателем или продавцом, ознакомленные с требованиями и порядком отбора проб, указанными в настоящем стандарте, и, при необходимости, в присутствии продавца или покупателя либо их представителей.

6.2.2 Отбор проб проводят в закрытом помещении таким образом, чтобы пробы бентонита, оборудование для отбора проб и емкости, в которые пробы помещают, были защищены от загрязнения и других факторов, способных повлиять на характеристики проб, например влажность, пыль, радиацию и т.д.

Оборудование для отбора проб должно быть чистым и сухим, свободным от посторонних запахов.

6.2.3 Все операции (например, объединение точечных проб, упаковывание проб) осуществляют таким образом, чтобы избежать изменений характеристик бентонита.

6.2.4 Если при отборе проб обнаруживают, что партия неоднородна (см. 3.4), отбор прекращают, о чем информируют заказчика отбора проб.

**6.3 Отбор проб из упаковок**

Минимальное количество упаковок в партии, из которых следует отобрать пробы, установлено в таблице 4.

Таблица 4

|  |  |
| --- | --- |
| Количество упаковок в партии, шт. | Количество упаковок, из которых отбирают пробы, шт. |
| От 2 до 10 включ. | 2 |
| От 11 до 25 включ. | 3 |
| От 26 до 100 включ. | 5 |
| Св. 101 | 7 |

**6.3.1 Случайный отбор проб**

Упаковки, из которых следует отобрать пробы, выбирают в случайном порядке с использованием таблиц случайных чисел. При отсутствии таблиц случайных чисел применяют следующую процедуру.

Пусть *N* - количество упаковок в партии, *n* - количество упаковок, из которых следует отобрать пробы. Начиная с любой упаковки, отсчитывают каждую *i-*ую упаковку, где *i* - целая часть от *N/n*. Продолжают отсчитывать и выбирать каждую *i*-ую упаковку до тех пор, пока не будет отобрано необходимое количество упаковок.

**6.3.2 Точечные пробы**

Содержимое каждой из упаковок, отобранных по 6.2.1, перемешивают. Затем с помощью оборудования по 6.1 из каждой упаковки отбирают точечную пробу массой 300 г. Если партия состоит из одной упаковки, то масса обираемой точечной пробы должна быть не менее 600 г.

**6.3.3 Объединенная проба**

Объединенную пробу формируют из точечных проб.

Если точечные пробы представляют собой рассыпной бентонит, их объединяют для получения объединенной пробы (см. 6.3.1).

Если точечные пробы представляют собой неповрежденные упаковки, их рассматривают как объединенную пробу и передают в таком виде на анализ, если соглашением не предусмотрена иная процедура.

**6.4 Лабораторная проба**

6.4.1 Если объединенная проба получена объединением точечных проб рассыпного бентонита, ее тщательно перемешивают и делят на нужное количество лабораторных проб.

6.4.2 Если объединенная проба состоит из неповрежденных упаковок, их используют в качестве лабораторных проб, если соглашением не предусмотрена иная процедура.

6.4.3 Масса лабораторной пробы должна быть не менее 250 г для физико-химического анализа и не менее 50 г - для контроля внешнего вида, цвета, вкуса и запаха, если соглашением не предусмотрено иное.

**6.5 Арбитражная проба**

6.5.1 Арбитражная проба предназначена для контроля проведенных испытаний в случае возникновения разногласий при определении физико-химических показателей.

6.5.2 Если объединенная проба получена объединением точечных проб рассыпного бентонита, ее тщательно перемешивают и выделяют арбитражную пробу, аналогично лабораторной пробе.

6.5.3 Если объединенная проба состоит из неповрежденных упаковок, одну из упаковок используют в качестве арбитражной пробы, если соглашением не предусмотрена иная процедура.

6.5.4 Масса арбитражной пробы должна быть не менее 350 г, если соглашением не предусмотрено иное.

6.5.5 Упаковка, маркировка, а также место хранения арбитражной пробы определяются в соответствие с требованиями настоящего стандарта.

**6.6 Упаковка и маркировка проб**

**6.6.1 Упаковка проб**

Пробы должны быть упакованы в чистые, сухие, химически нейтральные, свободные от запаха пакеты такого объема, чтобы они почти полностью заполнялись пробами, предусматривающие возможность их полной герметизации.

Примечание - Вследствие гигроскопичности бентонита необходимо переносить пробы в упаковки как можно быстрее.

**6.6.2 Маркировка проб**

На каждую упаковку с пробой наносят этикетку с полной информацией о времени и месте отбора пробы, наименовании сорта, номере партии, фамилии и должности (при необходимости) лиц, проводивших отбор пробы, и о других важных особенностях, имеющих отношение к поставке.

**6.7 Акт отбора проб**

Рекомендуется включать в акт отбора проб любую информацию об изменении внешнего вида упаковок, а также любую иную информацию о факторах, которые могли повлиять на отбор проб. Акт отбора проб должен включать в себя следующую информацию:

- дату отбора пробы;

- место отбора пробы;

- время отбора пробы и время опечатывания упаковки с пробой;

- тип оборудования для отбора проб;

- фамилии и должности (при необходимости) лиц, проводивших отбор проб и лиц, присутствовавших при этом;

- ссылку на метод отбора проб;

- тип и количество упаковок, составляющих партию, со ссылками на соответствующие документы;

- тип, число проб и их маркировку;

- пункт назначения проб;

- состояние упаковок;

- при необходимости условия окружающей среды, включая относительную влажность.

**7 Методы контроля**

**7.1 Общие требования**

**7.1.1 Требования к условиям измерений**

При подготовке проб к измерениям соблюдают следующие внешние условия:

- температура окружающего воздуха от 15 °С до 25 °С;

- относительная влажность воздуха при 25 °С не более 80 %;

- атмосферное давление от 630 мм рт. ст. до 800 мм рт. ст. (от 84,0 кПа до 106,7 кПа).

Выполнение измерений на приборах проводят в условиях, указанных в руководстве по эксплуатации к ним.

Средства измерений и испытательное оборудование должны быть поверены, откалиброваны и аттестованы в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.568 и с учетом требований нормативных документов на методы испытаний.

Для определения характеристик бентонитов допускается применять другие методы и оборудование, не установленные в настоящем стандарте, обеспечивающие заданную точность и воспроизводимость результатов измерений.

**7.1.2 Требования безопасности и охраны окружающей среды**

При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

## При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на используемый прибор.

## Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ не должно превышать допустимых концентраций по ГОСТ 12.1.005.

## Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.

## **7.1.3** **Требования к квалификации операторов**

## К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или среднее специальное образование, соответствующую профессиональную подготовку, опыт самостоятельной работы в химической лаборатории не менее одного года, прошедшие соответствующий инструктаж, изучившие требования настоящего стандарта и освоившие методы измерений.

**7.2 Контроль внешнего вида и цвета**

## Внешний вид и цвет бентонитов определяют визуально. Для этого в стакан из бесцветного стекла В-2-50 по ГОСТ 25336 помещают пробу бентонита и просматривают ее в проходящем и отраженном свете.

**7.3 Контроль вкуса и запаха**

**7.3.1 Сущность метода**

Метод основан на обонятельных и вкусовых ощущениях, вызываемых летучими и растворимыми компонентами, находящимися в анализируемой пробе, анализируемых посредством органов чувств человека

## **7.3.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, материалы и реактивы**

Для проведения испытания применяют:

## - весы лабораторные с пределом допускаемой абсолютной погрешности однократного взвешивания не более ±0,01 г по ГОСТ Р 53228;

## - стакан В-1-250 ТХС по ГОСТ 25336;

## - цилиндр 1-100-1 по ГОСТ 1770;

## - электроплитка бытовая;

## - вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

## **7.3.3 Проведение испытания**

## Навеску бентонита массой 5,0 г, размешивают в 100 см3 дистиллированной воды, интенсивно кипятят в течение одной минуты. Остывшую жидкость энергично взбалтывают и дают возможность отстояться. Декантированную воду проверяют на присутствие постороннего запаха и вкуса.

**7.4 Определение массовой доли монтмориллонита**

Определение массовой доли монтмориллонита – в соответствии с приложением А.

**7.5 Определение массовой доли влаги**

**7.5.1 Сущность метода**

Метод основан на высушивании анализируемой пробы с бентонитом до постоянной массы при температуре (105 ± 2) °C.

Массовую долю влаги определяют методами с использованием сушильного шкафа или анализатора влажности.

**7.5.2 Средства измерений, испытательное оборудование, вспомогательные устройства, реактивы и материалы**

Для проведения испытания применяют:

- анализатор влажности (влагомер) с пределом абсолютной погрешности взвешивания не более 0,005 г, с ценой наименьшего разряда в единицах влажности – 0,01 % и точностью поддержания температуры сушки не более ± 2 °C по ГОСТ 29027;

- весы лабораторные с пределом допускаемой абсолютной погрешности не более ±0,01 г по ГОСТ Р 53228;

- секундомер механический СОПпр-2б-2-010, второго класса точности;

- гигрометр психометрический ВИТ-2 с диапазоном измерения относительной влажности от 20 % до 90 %, с диапазоном измерения температуры от 20 оС до 40 оС и абсолютной погрешностью измерений температуры ∆ = ± 0,2 оС;

- барометр-анероид метеорологический БАММ-1 с абсолютной погрешностью измерений давления ± 0,2 кПа в диапазоне от 80 до 106 кПа;

- шкаф сушильный электрический с нагревом сушильной камеры до 150 °С и с терморегулятором, обеспечивающим создание и поддержание температуры в рабочей зоне высушивания от 105 °C до 110 °C с погрешностью ± 5 °С;

- стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 23932;

- чашу выпарительную фарфоровую по ГОСТ 9147;

- стеклянную палочку по ГОСТ 21400;

- эксикатор по ГОСТ 25336;

- лабораторную плитку электрическую по ГОСТ 14919;

- тигельные щипцы;

- дистиллированную воду по ГОСТ Р 58144;

- натрий двууглекислый по ГОСТ 2156;

- вазелин технический;

- кальций хлористый технический по ГОСТ 450;

- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026.

**7.5.3 Подготовка к выполнению измерений**

**7.5.3.1 Отбор и подготовка проб**

Для испытаний применяется бентонит в состоянии поставки. Для испытания отбирают навески бентонита массой от 5,0 до 10,0 г.

**7.5.3.2 Подготовка посуды**

Химическую посуду протирают сухой питьевой содой при помощи фильтровальной бумаги, многократно ополаскивают сначала водопроводной, затем дистиллированной водой.

Чистые или новые бюксы с крышками просушивают в сушильном шкафу при температуре (105 ± 5) ºС в течение 60 мин и помещают для полного охлаждения в эксикатор с хлористым кальцием. Бюксы, находящиеся в обращении, также должны храниться в эксикаторе.

**7.5.3.3 Подготовка эксикатора**

Чистый сухой эксикатор заполняют прокаленным хлористым кальцием. Прокаливание производят в сковороде или другой аналогичной посуде на электрической плитке до прекращения выделения влаги. Выделение влаги контролируется визуально по запотеванию часового стекла, которое в течение нескольких секунд держат тигельными щипцами над прокаливаемым хлористым кальцием.

Прокаленным хлористым кальцием заполняют 2/3 объема нижней части эксикатора под фарфоровой вставкой. Шлифы эксикатора смазывают техническим вазелином.

Периодически, по мере насыщения хлористого кальция влагой, прокаливание повторяют вновь. Насыщение реактива влагой определяют визуально по характерному заплыванию граней, а также по увеличению массы стаканчика с пробой, стоявшего в закрытом эксикаторе.

**7.5.3.4 Подготовка и использование анализатора влажности, шкафа сушильного и весов**

Подготовку к работе, установку исходных значений и контроль работоспособности анализатора влажности, шкафа сушильного и аналитических весов осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации.

**7.5.4 Выполнение измерений**

Массовую долю воды (влажности бентонита) определяют одним из методов, приведенных ниже с использованием сушильного шкафа и весов по 7.5.4.1 или анализатора влажности по 7.5.4.2.

Массовую долю воды определяют параллельно, используя две одинаковые навески подготовленного образца.

**7.5.4.1 Определение массовой доли воды в бентоните (влажности) с использованием сушильного шкафа и весов**

Из эксикатора извлекают две чистые просушенные бюксы или чаши и взвешивают их с точностью до второго десятичного знака.

Пробу бентонита переносят в две бюксы с крышками или чаши и массу каждой навески доводят до 5,00 г, после чего взвешенные бюксы с образцом помещают в нагретый сушильный шкаф. Бюксы открывают, крышки располагают рядом.

Высушивают в сушильном шкафу при температуре (105 ± 5) °C в течение 4 ч до постоянной массы. Бюкс или чашу с навеской охлаждают до комнатной температуры и взвешивают. Взвешивание проводят с погрешностью до 0,01 г.

Затем пробы дополнительно высушивают в течение 15 мин и снова взвешивают.

Перед повторным взвешиванием пробы (образцы) охлаждают в эксикаторе с безводным хлористым кальцием до комнатной температуры.

После каждого высушивания бюкс охлаждают до температуры помещения и взвешивают.

Высушивание проводят до получения разности масс образца с бюксом при двух последующих взвешиваниях не более 0,02 г.

Массовую долю воды (влажность бентонита) , %, вычисляют по формуле (1):

, (1)

где - масса исходного образца бентонита с бюксом и крышкой, г;

- масса высушенного образца бентонита с бюксом и крышкой, г;

- масса пустого бюкса с крышкой, г.

Допускаемое расхождение результатов двух параллельных определений не должно превышать абсолютного значения массовой доли равной 0,2 %. При превышении допускаемого расхождения результатов двух параллельных определений испытание повторяют.

За окончательный результат определения влажности бентонита принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, округленное до первого десятичного знака.

**7.5.4.2 Определение массовой доли воды в бентоните (влажности) с использованием анализатора влажности**

Для испытания отбирают две одинаковых навески бентонита массой от 5,0 до 10,0 г, взятой с погрешностью до 0,01 г.

На табло анализатора устанавливают значение температуры сушки (105 ± 2) °C и режим сушки до постоянной массы.

Устанавливают вывод на электронное табло анализатора результата измерения влажности в процентном по массе отношении.

Две чашечки разового пользования размещают на держателе чаши, обнуляют массу чашечек и помещают в них одинаковые навески подготовленного образца бентонита. Дождавшись стабилизации показаний массы навески на электронном табло, закрывают крышку анализатора влажности. Интервал взвешивания не реже 1 мин.

Прекращение испытаний происходит, когда скорость весовых потерь становится менее 0,01 %/мин.

После испытания результат считывают с электронного табло.

Обработку результатов проводят автоматически анализатором влажности, с размещением на табло прибора результата испытания.

Расхождение результатов двух параллельных определений не должно превышать абсолютного значения массовой доли воды равной 0,2 %.

**7.5.4.3 Оформление результатов измерений**

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025 и ГОСТ Р 58973.

Результаты измерений массовой доли воды (влажности) бентонита, *(Х),* представляют в виде:

*(Х ± Δ), %, Р = 0,95* либо *(Х ± U),* %, при *k = 2* (2)

где *Х* – результат измерений массовой доли воды в бентоните, полученный в соответствии с процедурами по 7.5.4, %;

*Δ* – границы абсолютной погрешности измерений массовой доли воды в бентоните (таблица 5), %.

*U* – расширенная неопределенность измерений массовой доли воды в бентоните (таблица 5), %.

Т а б л и ц а 5 - Диапазон измерений, абсолютные значения показателей повторяемости, воспроизводимости, точности при Р = 0,95

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Диапазон измерений массовой доли воды, % | Показатель повторяемости (абсолютное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ*r*, % | Показатель воспроизводимости (абсолютное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ*R*, % | Показательточности\* (границы абсолютной погрешности) ±∆, % |
| От 4,0 до 10,0 включ. | 0,07 | 0,2 | 0,4 |
| Св. 10,0 до 15,0 включ. | 0,15 | 0,4 | 0,8 |
| \*Соответствует абсолютному значению расширенной неопределенности при коэффициенте охвата *k = 2* |

П р и м е ч а н и е – Числовые значения результата измерений оканчиваются цифрой того же разряда, что и значение показателя точности методики измерений (границы абсолютной погрешности результата измерений).

**7.5.4.4 Процедуры обеспечения достоверности измерений**

Обеспечение достоверности измерений организуют и проводят в соответствии с процедурами, изложенными в документах (инструкциями) лаборатории, путём оперативного контроля процедуры измерений, проведения проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности, а также контроля стабильности результатов измерений.

Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в документах лаборатории.

Документы (инструкции) лаборатории по внутреннему контролю качества результатов измерений рекомендуется составлять в соответствии с [6] и (или) ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, являются рабочие пробы бентонита, подготовленные в соответствии с 7.5.3.1.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

*|Х1 – Х2| ≤ r,* $\left|МM\_{ув1}-МM\_{ув2}\right|\leq 0,01r\frac{МM\_{ув1}+МM\_{ув2}}{2}$ (3)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений массовой доли воды в бентоните, полученные в условиях повторяемости, %;

*r* – предел повторяемости, (%).

Абсолютное значение предела повторяемости приведено в таблице 6.

Если условие (3) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Т а б л и ц а 6 – Диапазон измерений, абсолютные значения предела повторяемости и предела воспроизводимости при доверительной вероятности Р = 0,95

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Диапазон измерений массовой доли воды, % | Предел повторяемости (абсолютное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости), *r,* % | Предел воспроизводимости (абсолютное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости), *R,%* |
| От 4,0 до 10,0 включ. | 0,2 | 0,5 |
| Св. 10,0 до 15,0 включ. | 0,4 | 1,1 |

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности (в пределах одной лаборатории, разными операторами, в разное время), являются рабочие пробы бентонита, подготовленные в соответствии с 7.5.3.1.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

*|Х1 – Х2| ≤ Rл,*  $\left|МM\_{ув1}-МM\_{ув2}\right|\leq 0,01r\frac{МM\_{ув1}+МM\_{ув2}}{2}$ (4)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений массовой доли воды в бентоните, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, %;

*Rл* – предел внутрилабораторной прецизионности, (%).

Абсолютное значение предела внутрилабораторной прецизионности рассчитывается по формуле (5):

*Rл = 0,84·R,* (5)

где *R* – предел воспроизводимости, %.

Абсолютное значение предела воспроизводимости приведено в таблице 6.

Если условие (4) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении предела внутрилабораторной прецизионности выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Для контроля воспроизводимости результатов измерений используют образцы для оценивания, которые анализируют в разных лабораториях в соответствии с прописью методики. В качестве образцов для оценивания массовой доли воды в бентоните (влажности бентонита) используют одинаковые образцы бентонита.

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, оценивается по формуле (6):

*|Х1 – Х2| ≤ R*, $\left|МM\_{ув1}-МM\_{ув2}\right|\leq 0,01r\frac{МM\_{ув1}+МM\_{ув2}}{2}$ (6)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений массовой доли воды в бентоните, полученные в условиях воспроизводимости, т.е. в разных лабораториях, %;

*R* – предел воспроизводимости, (%).

Абсолютное значение предела воспроизводимости указано в таблице 6.

Если условие (6) выполняется, то воспроизводимость измерений считается удовлетворительной. При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

**7.6 Определение уровня рН**

**7.6.1 Сущность метода**

**Метод основан на потенциометрическом измерений значений рН водной вытяжки после обработки навески бентонита водой.**

**Сущность метода потенциометрии заключается в измерении разности потенциалов индикаторного стеклянного электрода, чувствительного к ионам водорода, и электрода сравнения; разность потенциалов зависит от концентрации ионов водорода в растворе.**

**7.6.2 Средства измерений, оборудование, посуда и материалы**

Для проведения испытания применяют:

- рН-метр-милливольтметр, прошедший поверку по ГОСТ Р 8.857, или иономер любого типа с точностью измерения ± 0,1 ед. рН;

- электрод стеклянный для измерения активности ионов водорода по ГОСТ 16287;

- электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда по ГОСТ 17792 или другой аналогичный электрод, имеющий такие же метрологические характеристики;

- весы лабораторные с пределом допускаемой абсолютной погрешности однократного взвешивания не более ± 0,01 г по ГОСТ Р 53228;

- секундомер механический СОПпр-2б-2-010, второго класса точности;

- гигрометр психометрический ВИТ-2 с диапазоном измерения относительной влажности от 20 % до 90 %, с диапазоном измерения температуры от 20 оС до 40 оС и абсолютной погрешностью измерений температуры ∆ = ± 0,2 оС;

- барометр-анероид метеорологический БАММ-1 с абсолютной погрешностью измерений давления ± 0,2 кПа в диапазоне от 80 до 106 кПа;

- мерные колбы вместимостью 1 дм3, 2 класса точности по ГОСТ 1770.

- стандарт-титры для приготовления образцовых буферных растворов 2-го разряда по ГОСТ 8.135;

- стаканы химические вместимостью 50 см3 по ГОСТ 25336;

- закупоренные стеклянные или полипропиленовые колбы: химически стойкие, для приготовления водного экстракта (водной вытяжки), вместимостью 250 см3;

- механический встряхиватель, обеспечивающий вращательное или возвратно-поступательное движение, достаточное для осуществления быстрого обмена жидкости между внутренней частью бентонита и раствором, используемым для приготовления экстракта. Для испытания достаточно колебаний с частотой 60 колебаний в минуту или вращений с частотой 30 оборотов в минуту;

- мензурки или химические стаканы, химически стойкие, вместимостью 150 см3 по ГОСТ 25336;

- дистиллированную или деионизированную воду со значением рН от 5,0 до 7,0 по ГОСТ Р 58144 или по ГОСТ Р 52501;

- натрий двууглекислый по ГОСТ 2156;

- стеклянную палочку по ГОСТ 21400;

- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026.

**7.6.3 Отбор и подготовка проб**

Для испытаний применяется бентонит в состоянии поставки. Для испытания отбирают навески бентонита массой от 5,0 до 10,0 г.

**7.6.4 Подготовка посуды, рН-метра, приготовление буферных растворов**

**7.6.4.1 Подготовка посуды**

При выполнении измерений значений рН необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды.

Химическую посуду протирают сухой питьевой содой при помощи фильтровальной бумаги, многократно ополаскивают сначала водопроводной, затем дистиллированной водой.

**7.6.4.2 Подготовка к использованию рН-метра**

Подготовку к работе, установку исходных значений и контроль работоспособности рН-метра осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации.

**7.6.4.3 Приготовление буферных растворов**

Буферные растворы с рН 4,01; 6,86 и 9,18 для настройки рН-метра или иономера готовят из стандарт-титров по ГОСТ 8.135.

Буферные растворы могут быть приготовлены в соответствии с Приложением А.

**7.6.5 Выполнение измерений**

**7.6.5.1 Приготовление водной вытяжки (суспензии) из бентонита**

Навеску бентонита массой 5,00 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см3 и прибавляют 100 см3 дистиллированной воды. Колбу закрывают пробкой. Содержимое колбы сильно встряхивают с помощью встряхивателя в течение 2 – 3 мин или размешивают вручную в течение 5 - 7 мин.

Дают суспензии отстояться в течение 60 мин. Осветленную жидкость декантируют.

Для измерений используют часть водной вытяжки.

**7.6.5.2 Настройка рН–метра**

Настройку и проверку работоспособности рН-метра проводят при температуре измерения полученной вытяжки. Проводят настройку прибора по буферным растворам с рН 4,01; 6,86 и 9,18, приготовленных по Приложению А или с использованием стандартных образцов. Электродную пару помещают в соответствующий буферный раствор, при этом шарик стеклянного электрода погружают в раствор полностью, а электрод сравнения - на минимальную глубину.

Электрод погружают несколько раз в один и тот же раствор, до тех пор, пока не стабилизируется индицируемое значение рН.

Настройку прибора периодически контролируют по буферному раствору, например, с рН=6,86.

**7.6.5.3 Измерение рН водной вытяжки (водного экстракта) бентонита**

Наливают порцию водной вытяжки (водного экстракта) бентонита в химический стакан, непосредственно погружая электрод на глубину не менее 10 мм при медленном помешивании стержнем (стеклянной палочкой), пока не стабилизируется значение рН. Показания прибора считывают не ранее чем через 1,5 – 2 мин после погружения электродов в раствор. Значение рН анализируемых вытяжек считывают непосредственно со шкалы прибора с точностью не ниже 0,05 ед. рН.

Значение рН этого раствора записывают.

Расхождение результатов двух параллельных определений не должно превышать 0,3 ед. рН. При превышении допускаемого расхождения результатов двух параллельных определений испытание повторяют.

За окончательный результат определения значения рН водной вытяжки бентонита принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, округленное до первого десятичного знака.

**7.6.6 Оформление результатов измерения**

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025 и ГОСТ Р 58973.

Результаты измерений значения рН, (*Х*), представляют в виде:

*(Х ± Δ), ед. рН, Р = 0,95* либо *(Х ± U),* ед. рН, при *k=2* (7)

где *Х* – результат измерений значений рН, полученный в соответствии с процедурами по 7.6.5, ед. рН;

*Δ* – границы абсолютной погрешности измерений значений рН при Р=0,95, (таблица 7), ед. рН.

*U* – абсолютная расширенная неопределенность измерений значений рН, при *k=2* (таблица 7), ед. рН.

Т а б л и ц а 7 - Диапазон измерений, абсолютные значения показателей повторяемости, воспроизводимости, точности при Р = 0,95

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Диапазон измерений, ед. рН  | Показательповторяемости (абсолютное значение среднеквадратического отклонения повторяемости),σ*r*, ед. рН | Показатель воспроизводимости (абсолютное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости),σ*R*, ед. рН | Показательточности\* (границы абсолютной погрешности) ±∆, ед. рН |
| От 4,0 до 11,0 включ. | 0,1 | 0,25 | 0,5 |
| \*Соответствует абсолютному значению расширенной неопределенности при коэффициенте охвата *k=2* |

Примечание – Числовые значения результата измерений оканчиваются цифрой того же разряда, что и значение показателя точности методики измерений (границы абсолютной погрешности результата измерений).

**7.6.7 Процедуры обеспечения достоверности измерений**

Обеспечение достоверности измерений организуют и проводят в соответствии с процедурами, изложенными в документах (инструкциями) лаборатории, путём оперативного контроля процедуры измерений, проведения проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности, а также контроля стабильности результатов измерений.

Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в документах лаборатории.

Документы (инструкции) лаборатории по внутреннему контролю качества результатов измерений рекомендуется составлять в соответствии с [6] и (или) ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях повторяемости

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, являются рабочие пробы бентонита, подготовленные в соответствии с 7.6.5.

 Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

*|Х1 – Х2| ≤ r,*  $\left|МM\_{ув1}-МM\_{ув2}\right|\leq 0,01r\frac{МM\_{ув1}+МM\_{ув2}}{2}$ (8)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений значений рН, полученные в условиях повторяемости, ед. рН;

*r* – предел повторяемости, (ед. рН).

Абсолютное значения предела повторяемости приведено в таблице 8.

Т а б л и ц а 8 – Диапазон измерений, абсолютные значения предела повторяемости и предела воспроизводимости при доверительной вероятности Р = 0,95

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Диапазон измерений, ед. рН | Предел повторяемости(абсолютное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости), *r,* ед. рН | Предел воспроизводимости(абсолютное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости), *R,*ед. рН |
| От 4,0 до 11,0 включ. | 0,3 | 0,7 |

Если условие (8) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

**7.6.8 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности**

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности (в пределах одной лаборатории, разными операторами, в разное время), являются рабочие пробы бентонита, подготовленные в соответствии с 7.6.5.

 Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

*|Х1 – Х2| ≤ Rл,* $\left|МM\_{ув1}-МM\_{ув2}\right|\leq 0,01r\frac{МM\_{ув1}+МM\_{ув2}}{2}$ (9)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений значений рН, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, ед. рН;

*Rл* – предел внутрилабораторной прецизионности, (ед. рН).

Абсолютное значение предела внутрилабораторной прецизионности рассчитывается по формуле (10):

*Rл =0,84·R,* (10)

где *R* – предел воспроизводимости, ед. рН.

Абсолютное значение предела воспроизводимости приведено в таблице 8.

Если условие (9) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Так же допустимо проводит контроль качества результатов измерений с использованием буферных растворов.

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры *Кк* с нормативом контроля К.

Результат контрольной процедуры *Кк* рассчитывают по формуле (11):

*Кк = |Xcp - C|,*  (11)

где *Xср* - результат определения pH образца для контроля (буферный раствор) - среднее арифметическое двух результатов последовательных определений (ед. pH);

*С* - аттестованное значение образца для контроля, ед. pH.

Норматив контроля *К* рассчитывают по формуле (12):

|  |
| --- |
| *К = Δ,* (12) |
|  |

где *±Δ* - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля, ед. pH.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

*Кк ≤ К* (13)

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (13) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительному результату, и принимают меры к их устранению.

**7.6.9 Контроль воспроизводимости результатов измерений**

Для контроля воспроизводимости результатов измерений используют образцы для оценивания, которые анализируют в разных лабораториях в соответствии с прописью методики. В качестве образцов для оценивания значений рН водной вытяжки бентонита используют одинаковые образцы бентонита.

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, оценивается по формуле (14):

*|Х1 – Х2| ≤ R,* $\left|МM\_{ув1}-МM\_{ув2}\right|\leq 0,01r\frac{МM\_{ув1}+МM\_{ув2}}{2}$ (14)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений значений рН, полученные в условиях воспроизводимости, т.е. в разных лабораториях, ед. рН;

*R* – предел воспроизводимости, (ед. рН).

Абсолютное значение предела воспроизводимости указано в таблице 8.

Если условие (14) выполняется, то воспроизводимости измерений считается удовлетворительной. При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

**7.7 Определение сорбции белка**

**7.7.1 Сущность метода**

Метод основан на фотометрическом измерении интенсивности окраски раствора белка, оставшегося в растворе после обработки суспензией бентонита. Подготовка раствора основана на извлечении и на осаждении белка, оставшегося в растворе после действия суспензии бентонита, раствором трихлоруксусной кислоты, растворении осадка в щелочи и взаимодействии полученного раствора с раствором реагента Фолин-Чокальтеу с образованием соединения синего цвета.

Интенсивность окраски полученного раствора пропорциональна концентрации белка.

**7.7.2 Средства измерений, испытательное оборудование, вспомогательные устройства, реактивы и материалы**

Для проведения испытания применяют:

- колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК или других аналогичных марок, снабженный светофильтром с максимумом пропускания при длине волны (650±10) нм, прошедший поверку по ГОСТ 8.298;

- весы лабораторные неавтоматического действия с пределом допускаемой абсолютной погрешности однократного взвешивания не более ± 0,01 г по ГОСТ Р 53228;

- термометр по ГОСТ 28498;

- секундомер механический СОПпр-2б-2-010, второго класса точности;

- гигрометр психометрический ВИТ-2 с диапазоном измерения относительной влажности от 20 % до 90 %, с диапазоном измерения температуры от 20 оС до 40 оС и абсолютной погрешностью измерений температуры ∆ = ± 0,2 оС;

- барометр-анероид метеорологический БАММ-1 с абсолютной погрешностью измерений давления ± 0,2 кПа в диапазоне от 80 до 106 кПа;

- колбы 1-10-1, 1-50-1, 1-100-1, 1-500-1 и 1-1000-1 по ГОСТ 1770;

- пипетки градуированные 1-го класса точности по ГОСТ 29227;

- пробирки П-1-10-0,1 ХС по ГОСТ 1770;

- шкаф сушильный электрический с нагревом сушильной камеры до 150 °С и с терморегулятором, обеспечивающим создание и поддержание температуры в рабочей зоне высушивания от 105 °C до 110 °C с погрешностью ± 5 °С;

- сито лабораторное диаметром 200 мм и высотой обечайки 50 мм, просеивающий элемент – металлотканая сетка из нержавеющей стали. Размер ячейки 0,071 мм по ГОСТ 6613.

- центрифугу лабораторную, с фактором разделения не менее 1500 g, для пробирок соответствующей вместимости;

- водяную баню, позволяющая производить равномерный нагрев до температуры 55 °С;

- кюветы кварцевые с толщиной поглощающего слоя 1 см;

- магнитную мешалку с частотой вращения 800 об./мин;

- пробирки стеклянные для центрифугирования по ГОСТ 25336 или пробирки центрифужные из полимерных материалов, вместимостью 5 см³ или 10 см³;

- фарфоровую ступку по ГОСТ 9147;

- чашу выпарительную фарфоровую по ГОСТ 9147;

- полимерную посуду (колбу) вместимостью 1 дм3;

- банку лабораторную из темного стекла;

- воду дистиллированную по ГОСТ Р 58144 или по ГОСТ Р 52501;

- карбонат натрия безводный (Na2CO3) по ГОСТ 83;

- натрий двууглекислый по ГОСТ 2156;

- медь сернокислую 5-водную (CuSO4 5H2O) по ГОСТ 4165;

- гидроокись натрия по ГОСТ 4328;

- бычий сывороточный альбумин с содержанием белка не менее 95 %;

- Фолин-Чокальтеу фенольный реагент;

- тартрат калия (K2C4H4O6) по [7];

- трихлоруксусную кислоту (С2НО2Сl3) по [8];

- бумагу фильтровальную лабораторную по ГОСТ 12026.

**7.7.3 Отбор и подготовка проб**

Подготовка бентонита для испытаний осуществляется путем измельчения исходного бентонита до полного прохождения его через сито 0071. Отобранный образец помещают в ступку фарфоровую, измельчают, а затем высушивают в чаше до постоянной массы при температуре (105±5) °С.

**7.7.4 Подготовка посуды**

При выполнении измерений сорбции белка необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды.

Химическую посуду протирают сухой питьевой содой при помощи фильтровальной бумаги, многократно ополаскивают сначала водопроводной, затем дистиллированной водой.

**7.7.5 Подготовка и использование фотоколориметра**

Подготовку к работе, установку исходных значений и контроль работоспособности колориметра фотоэлектрического концентрационного КФК осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации.

**7.7.6 Приготовление растворов**

**7.7.6.1 Раствор трихлоруксусной кислоты с концентрацией 800 г/дм3**

Навеску трихлоруксусной кислоты массой 80,00 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 20 см³ дистиллированной воды, тщательно перемешивают до полного растворения, доводят объем до метки дистиллированной водой. Срок годности раствора 12 месяцев.

**7.7.6.2 Раствор бычьего сывороточного альбумина**

Навеску бычьего сывороточного альбумина массой 10,0 мг помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают дистиллированную воду, тщательно перемешиваю, доводят объем до метки дистиллированной водой. Раствор готовят непосредственно перед испытанием.

**7.7.6.3 Раствор А**

В мерную колбу объемом 1000 см³ вносят заранее приготовленные растворы:

- 100 г карбоната натрия безводного, растворенного в 800 см³ воды,

- 2,0 г тартрата калия, растворенного в 50 см³ воды,

- 0,5 г меди сернокислой 5-водной, растворенной в 100 см³ воды.

Все растворы перемешивают и доводят дистиллированной водой до метки. Приготовленный раствор переливают в полимерную посуду.

Срок годности раствора в полимерной посуде 6-8 месяцев.

**7.7.6.4 Раствор Б**

Реагент Фолин-Чокальтеу объемом 5 см³ помещают в банку из темного стекла, приливают 40 см³ дистиллированной воды, перемешивают. Раствор хранят в банках из темного стекла при комнатной температуре.

**7.7.6.5 Раствор 5 %-ной водной суспензии бентонита**

Навеску бентонита массой 500 мг, подготовленной по 7.7.3, помещают в колбу (пробирку) на 10 см³, приливают дистиллированную воду до метки. Готовят непосредственно перед испытанием.

**7.7.7 Выполнение измерений**

**7.7.7.1 Построение градуировочного графика**

Раствор бычьего сывороточного альбумина в количестве 1 см3, 2 см3, 5 см3, 7 см3 и 10 см3 помещают в 5 пробирок и, перемешивая, доводят объем до 10 см3 дистиллированной водой. Из каждой пробирки отбирают по 1 см3 раствора и переносят в следующие 5 пробирок. Содержание белка в последних пробирках составляет соответственно 10 мкг, 20 мкг, 50 мкг, 70 мкг и 100 мкг.

В шестую пробирку помещают 1 см3 дистиллированной воды (контроль).

В каждую из шести пробирок вносят по 1 см3 реактива А, перемешивают и оставляют при комнатной температуре на 10 мин. Затем туда же вносят 4 см3 реактива Б. Полученную смесь перемешивают и помещают на водяную баню при температуре 55 оС на 5 мин. Затем полученный раствор быстро охлаждают.

Раствором заполняют кювету (с расстоянием между рабочими гранями 1 см) для измерения величины оптической плотности на КФК при длине волны 650 нм против контрольного образца.

По полученным данным строят градуировочную зависимость (график).

**7.7.7.2 Процедура определения белка в растворе, обработанном суспензией бентонита**

Испытания проводятся параллельно на двух навесках бентонита, отобранных от пробы, предварительно подготовленной по 7.7.3.

В две мерные колбы объемом 50 см3 помещают по 35 – 40 см3 раствора альбумина и добавляют в первую колбу 2 см3 5 %-ной водной суспензии бентонита, во вторую – 2 см3 дистиллированной воды. Содержимое обеих колб доводят до метки раствором альбумина, перемешивают и дают отстояться в течение 24 часов.

По окончании указанного времени растворы фильтруют, в центрифужные пробирки отбирают 1 см3 фильтрата, добавляют 1 см3 раствора трихлоруксусной кислоты и перемешивают с помощью мешалки.

Образовавшийся осадок отделяют центрифугированием в течение 30 мин при 3000 об/мин. Осторожно удаляют надосадочную жидкость, оставшийся осадок растворяют в 1 см3 раствора гидроксида натрия, концентрацией 0,5 моль/дм3.

Затем в каждую из пробирок вносят по 1 см3 реактива А, перемешивают и оставляют при комнатной температуре на 10 мин, после чего вносят 4 см3 реактива Б. Полученную смесь перемешивают и помещают на водяную баню при температуре 55 оС на 5 мин, после чего быстро охлаждают.

Раствором заполняют кювету (с расстоянием между рабочими гранями 1 см) для измерения величины оптической плотности на КФК при длине волны 650 нм.

По калибровочной зависимости определяют концентрацию белка в растворах с бентонитом ($b$) и без него (*а*).

**7.7.7.3 Обработка результатов**

Массовую долю адсорбированного белка (*Х*) в % (по массе) вычисляют по формуле:

$Х= \frac{a-b}{a} ∙100,$ (15)

где *a* – содержание белка в растворе, не обработанном суспензией бентонита, мкг;

*b* – содержание белка в растворе, обработанном суспензией бентонита, мкг.

Расхождение результатов двух параллельных определений (*Х1* и *Х2*) не должно превышать абсолютного значения предела повторяемости r, то есть должно выполняться условие:

, (16)

Относительное значение предела повторяемости приведено в таблице 9.

При превышении допускаемого расхождения результатов двух параллельных определений испытание повторяют.

За окончательный результат определения массовой доли адсорбированного белка принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, округленное до первого десятичного знака.

Т а б л и ц а 9 – Диапазон измерений, относительные значения предела повторяемости и предела воспроизводимости при доверительной вероятности Р = 0,95

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Диапазон измерений массовой доли адсорбированного белка, % | Предел повторяемости(относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости), *r,* % | Предел воспроизводимости(относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости), *R,%* |
| От 20,0 до 30,0 включ. | 16 | 22 |

**7.7.8 Оформление результатов измерений**

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025 и ГОСТ Р 58973.

Результаты измерений массовой доли белка, адсорбированного бентонитом, (*Х*) %, представляют в виде:

*(Х ± Δ), %, Р = 0,95* либо *(Х ± U), %,* при *k=2* (17)

где *Х* – результат измерений массовой доли белка, адсорбированного бентонитом, полученный в соответствии с процедурами по 7.7.7, %;

*Δ* – границы абсолютной погрешности измерений массовой доли белка, адсорбированного бентонитом, вычисляемые по формуле (18):

*Δ = 0,01⋅δ⋅ Х,* (18)

где *δ* – границы относительной погрешности измерений массовой доли адсорбированного белка. Значения δ приведены в таблице 10.

*U* – расширенная неопределенность измерений массовой доли адсорбированного белка, вычисляемая по формуле (19):

*U=0,01· Uотн.·Х,* (19)

где *Uотн* – расширенная неопределенность (в относительных единицах) при *k=2* (таблица 10), %.

Т а б л и ц а 10 - Диапазон измерений, относительные значения показателей повторяемости, воспроизводимости, точности при Р = 0,95

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Диапазон измерений массовой доли адсорбированного белка, % | Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ*r*,% | Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ*R*,% | Показательточности\* (границы относительной погрешности) ±δ, % |
| От 20,0 до 30,0 включ. | 6 | 8 | 17 |
| \*Соответствует относительному значению расширенной неопределенности при коэффициенте охвата *k=2* |

Примечание – Числовые значения результата измерений оканчиваются цифрой того же разряда, что и значение показателя точности методики измерений (границы абсолютной погрешности измерений).

**7.7.9 Процедуры обеспечения достоверности измерений**

Обеспечение достоверности измерений организуют и проводят в соответствии с процедурами, изложенными в документах (инструкциями) лаборатории, путём оперативного контроля процедуры измерений, проведения проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности, а также контроля стабильности результатов измерений.

Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в документах лаборатории.

Документы (инструкции) лаборатории по внутреннему контролю качества результатов измерений рекомендуется составлять в соответствии с [6] и (или) ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, являются рабочие пробы бентонита, подготовленные в соответствии с 7.7.7.

 Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

,$\left|МM\_{ув1}-МM\_{ув2}\right|\leq 0,01r\frac{МM\_{ув1}+МM\_{ув2}}{2}$ (20)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений массовой доли белка, адсорбированного бентонитом, полученные в условиях повторяемости, %;

*r* – предел повторяемости, (%).

Относительное значение предела повторяемости приведено в таблице 10.

Если условие (20) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности (в пределах одной лаборатории, разными операторами, в разное время), являются рабочие пробы бентонита, подготовленные в соответствии с 7.7.7.

 Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

,$\left|МM\_{ув1}-МM\_{ув2}\right|\leq 0,01r\frac{МM\_{ув1}+МM\_{ув2}}{2}$ (21)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений массовой доли белка, адсорбированного бентонитом, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, %;

Rл – предел внутрилабораторной прецизионности, (%).

Относительное значение предела внутрилабораторной прецизионности рассчитывается по формуле (22):

*Rл =0,84·R,* (22)

где *R* – предел воспроизводимости, %.

Относительное значение предела воспроизводимости приведено в таблице 10.

Если условие (21) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении предела внутрилабораторной прецизионности выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Для контроля воспроизводимости результатов измерений используют образцы для оценивания, которые анализируют в разных лабораториях в соответствии с прописью методики. В качестве образцов для оценивания массовой доли белка, адсорбированного бентонитом, используют одинаковые образцы бентонита.

Расхождение между средними результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости:

 (23)

где *Х1* и *Х2*– результаты измерений массовой доли адсорбированного белка, полученные в условиях воспроизводимости, %;

*R* – предел воспроизводимости, %.

Относительные значения предела воспроизводимости приведены в таблице 10.

При выполнении условия (23) приемлемы оба результата измерений.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

**7.8 Определение индекса набухания и набухаемости**

**7.8.1 Сущность метода**

7.8.1.1 Метод определения индекса набухания бентонита основан на вычислении объема испытываемого образца после гидратации поверхности глинистых частиц молекулами воды, поступающей к образцу при его замачивании.

7.8.1.2 Метод определения набухаемости бентонита основан на вычислении отношения объема в цилиндре испытываемого образца после гидратации к первоначальному объему суспензии бентонита.

**7.8.2 Средства измерений, испытательное оборудование, вспомогательные устройства, реактивы и материалы**

Для проведения испытания применяют:

- весы лабораторные неавтоматического действия с пределом допускаемой абсолютной погрешности однократного взвешивания не более ± 0,01 г по ГОСТ Р 53228;

- весы с наибольшим пределом взвешивания 200 г и пределами допускаемой абсолютной погрешности ± 0,5 мг по ГОСТ Р 53228;

- весы с наибольшим пределом взвешивания 1000 г и пределами допускаемой абсолютной погрешности ± 0,1 г по ГОСТ Р 53228;

- секундомер механический СОПпр-2б-2-010, второго класса точности;

- гигрометр психометрический ВИТ-2 с диапазоном измерения относительной влажности от 20 % до 90 %, с диапазоном измерения температуры от 20 оС до 40 оС и абсолютной погрешностью измерений температуры ∆ = ± 0,2 оС;

- барометр-анероид метеорологический БАММ-1 с абсолютной погрешностью измерений давления ±0,2 кПа в диапазоне от 80 до 106 кПа;

- сито лабораторное по ГОСТ 6613 с диаметром 200 мм и высотой ячейки 50 мм, просеивающий элемент – металлотканая сетка из нержавеющей стали. Размер ячейки 0,071 мм;

- шкаф сушильный электрический с нагревом сушильной камеры до 150 °С и с терморегулятором, обеспечивающим создание и поддержание температуры в рабочей зоне высушивания от 105 °C до 110 °C с погрешностью ± 5 °С;

- цилиндр стеклянный на 100 и 250 см3 по ГОСТ 1770;

- шприц по ГОСТ 22967;

- чашу выпарительную фарфоровую по ГОСТ 9147;

- воду дистиллированную по ГОСТ Р 58144;

- натрий двууглекислый по ГОСТ 2156;

- фарфоровую ступку по ГОСТ 9147;

- бумагу фильтровальную лабораторную по ГОСТ 12026.

**7.8.3 Отбор и подготовка проб**

Подготовка бентонита для испытаний осуществляется путем измельчения исходного бентонита до полного прохождения его через сито 0071. Отобранный образец помещают в ступку фарфоровую, измельчают, а затем высушивают в чаше до постоянной массы при температуре (105±5) °С.

Для испытания отбирают навески бентонита массой от 2,0 до 20,0 г.

**7.8.4 Подготовка посуды**

При выполнении измерений необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды.

Химическую посуду протирают сухой питьевой содой при помощи фильтровальной бумаги, многократно ополаскивают сначала водопроводной, затем дистиллированной водой.

**7.8.5 Выполнение измерений**

При выполнении измерений необходимо иметь результаты двух параллельных определений по каждому из нижеописанных методов.

**7.8.5.1 Проведение испытания** **для определения индекса набухания**

Из пробы бентонита, подготовленного по 7.8.3, выделяют навеску массой 2,00 г. В стеклянный цилиндр на 100 см3 наливают 90 см3 дистиллированной воды и добавляют бентонит порциями примерно по 0,1 г с интервалом 30 - 60 с.

После того, как основная масса бентонита осядет на дно цилиндра, дистиллированной водой с помощью шприца смывают со стенок цилиндра остатки бентонита и доводят объем в цилиндре водой до 100 см3. Цилиндр с суспензией оставляют для отстаивания на 24 ч. После отстаивания фиксируют высоту осадка бентонита, выраженную в сантиметрах кубических.

Индекс набухания (*Б*), см3, вычисляют по формуле (24):

 *Б = 100 -*V*,* (24)

где *100* – объем приливаемой жидкости (дистиллированной воды), см3;

V – объем отстоявшейся жидкости после образования геля бентонита, см3.

**7.8.5.2 Проведение испытания для определения набухаемости**

Из пробы бентонита, подготовленного по 7.8.3, выделяют навеску массой 20,0 г. В стеклянный цилиндр на 250 см³ наливают 100 см³ дистиллированной воды и добавляют бентонит порциями примерно по 5,0 г с интервалом 0,5 - 1,0 мин с последующим перемешиванием до исчезновения комков. После этого объем суспензии доводят дистиллированной водой до 200 см³, тщательно перемешивают до получения однородной суспензии и разделяют на два цилиндра по 100 см³. Цилиндры с суспензией, которые принимаются за две параллельных пробы, оставляют для отстаивания на 24 ч. После отстаивания фиксируют объем отстоявшегося осадка бентонита, выраженного в процентах по объему.

Набухаемость (*Н*), % объемные, вычисляют по формуле (25):

*Н =*$\frac{v}{ a}$·*100*, (25)

где v – объема испытываемого образца после гидратации (отстоявшийся осадок), см³;

$a$ $a $– первоначальный объем суспензии, см³.

**7.8.6 Обработка результатов**

Расхождение результатов двух параллельных определений *(Х1* и *Х2)* не должно превышать абсолютного значения предела повторяемости *r*, то есть должно выполняться условие:

 (26)

Относительное значение предела повторяемости приведено в таблице 11.

При превышении допускаемого расхождения результатов двух параллельных определений испытание повторяют.

За окончательный результат определения значения показателя принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, округленное до первого десятичного знака.

Т а б л и ц а 11 – Диапазон измерений, относительные значения предела повторяемости и предела воспроизводимости при доверительной вероятности Р = 0,95

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Наименование показателя | Диапазон измерений | Предел повторяемости(относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости), *r,* % | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости), *R,%* |
| Индекс набухания | От 20,0 до 30,0 см3 включ. | 2 | 4 |
| Набухаемость | От 65 до 90 % включ. | 2 | 3 |

**7.8.7 Оформление результатов измерения**

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025 и ГОСТ Р 58973.

Результаты измерений, (*Х*), выраженные в единицах измерений, приведенных в таблице 12, представляют в виде

*(Х ± Δ),* ед. изм., *Р = 0,95* либо *(Х ± U),* ед. изм., при *k=2* (27)

где *Х* – результат измерений индекса набухания или набухаемости бентонита, полученные в соответствии с процедурами по 7.8.5;

*Δ* – границы абсолютной погрешности результатов измерений индекса набухания или набухаемости вычисляемые по формуле (28):

Δ = 0,01⋅δ⋅ *Х,* (28)

где *δ* – границы относительной погрешности результатов измерений индекса набухания или набухаемости бентонита.

Значения *δ* приведены в таблице 12.

*U* – расширенная неопределенность измерений индекса набухания или набухаемости бентонита, вычисляемая по формуле:

*U=0,01· Uотн.·Х* , (29)

где *Uотн* – расширенная неопределенность (в относительных единицах) при *k=2* (таблица 12), %.

Т а б л и ц а 12 – Определяемый показатель, диапазон измерений и относительные значения показателей повторяемости, воспроизводимости, точности при Р = 0,95

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование показателя | Диапазон измерений | Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ*r*, % | Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ*R*, % | Показательточности\* (границы относительной погрешности) ±δ, % |
| Индекс набухания | От 20,0 до 30,0 см3 включ. | 0,7 | 1,5 | 9 |
| Набухаемость | От 65 до 90 % включ. | 0,7 | 1 | 7 |
| \*Соответствует относительному значению расширенной неопределенности при коэффициенте охвата *k=2* |

Примечание – Числовые значения результата измерений оканчиваются цифрой того же разряда, что и значение показателя точности методики измерений (границы абсолютной погрешности измерений).

**7.8.8 Процедуры обеспечения достоверности результатов измерений**

Обеспечение достоверности измерений организуют и проводят в соответствии с процедурами, изложенными в документах (инструкциями) лаборатории, путём оперативного контроля процедуры измерений, проведения проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности, а также контроля стабильности результатов измерений.

Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в документах лаборатории.

Документы (инструкции) лаборатории по внутреннему контролю качества результатов измерений рекомендуется составлять в соответствии с [6] и (или) ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, являются рабочие пробы бентонита, подготовленные в соответствии с 7.8.3.

 Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

 $\left|МM\_{ув1}-МM\_{ув2}\right|\leq 0,01r\frac{МM\_{ув1}+МM\_{ув2}}{2}$ (30)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений индекса набухания или набухаемости бентонита, полученные в условиях повторяемости, (ед. изм.);

*r* – предел повторяемости.

Относительное значение предела повторяемости приведено в таблице 11.

Если условие (30) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности (в пределах одной лаборатории, разными операторами, в разное время), являются рабочие пробы бентонита, подготовленные в соответствии с 7.8.3.

 Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

,$\left|МM\_{ув1}-МM\_{ув2}\right|\leq 0,01r\frac{МM\_{ув1}+МM\_{ув2}}{2}$ (31)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений индекса набухания или набухаемости бентонита, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, (ед.изм.);

*Rл* – предел внутрилабораторной прецизионности.

Относительное значение предела внутрилабораторной прецизионности рассчитывается по формуле (32):

*Rл =0,84·R*, (32)

где *R* – предел воспроизводимости.

Относительное значение предела воспроизводимости приведено в таблице 13.

Если условие (31) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении предела внутрилабораторной прецизионности выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Для контроля воспроизводимости результатов измерений используют образцы для оценивания, которые анализируют в разных лабораториях в соответствии с прописью методики. В качестве образцов для оценивания индекса набухания или набухаемости бентонита используют одинаковые образцы бентонита.

Расхождение между средними результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости

 , (33)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений индекса набухания или набухаемости бентонита, полученные в условиях воспроизводимости, (ед. изм.);

*R* – предел воспроизводимости.

Относительные значения предела воспроизводимости приведены в таблице 11.

При выполнении условия (33) приемлемы оба результата измерений.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

**7.9 Определение массовой доли песчаной фракции**

**7.9.1 Сущность метода**

**Метод основан на диспергировании бентонита, отделении неглинистых частиц путем отмывки бентонита водой, высушивания и взвешивания остатка.**

**7.9.2 Средства измерений, испытательное оборудование, вспомогательные устройства, материалы и реактивы**

Для проведения испытания применяют:

- весы лабораторные неавтоматического действия с пределом допускаемой абсолютной погрешности однократного взвешивания не более ± 0,01 г по ГОСТ Р 53228;

- секундомер механический СОПпр-2б-2-010, второго класса точности;

- гигрометр психометрический ВИТ-2 с диапазоном измерения относительной влажности от 20 % до 90 %, с диапазоном измерения температуры от 20 оС до 40 оС и абсолютной погрешностью измерений температуры ∆ = ± 0,2 оС;

- барометр-анероид метеорологический БАММ-1 с абсолютной погрешностью измерений давления ± 0,2 кПа в диапазоне от 80 до 106 кПа;

- сито лабораторное диаметром 200 мм и высотой обечайки 50 мм, просеивающий элемент – металлотканая сетка из нержавеющей стали. Размер ячейки 0,071 мм;

- шкаф сушильный электрический с нагревом сушильной камеры до 150 °С и с терморегулятором, обеспечивающим создание и поддержание температуры в рабочей зоне высушивания от 105 °C до 110 °C с погрешностью ± 5 °С.

- встряхиватель вибрационный орбитального типа движения с амплитудой встряхивания 3 мм и диапазоном скоростей до 2500 об/мин;

- колбу на 500 см3 по ГОСТ 25336;

- чашу выпарительную фарфоровую по ГОСТ 9147;

- сифон лабораторный переливной;

- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026;

- плитку электрическую по ГОСТ 14919;

- стеклянную палочку по ГОСТ 21400;

- натрий двууглекислый по ГОСТ 2156;

- воду дистиллированную по ГОСТ Р 58144.

**7.9.3 Отбор проб**

Подготовка бентонита для испытаний осуществляется путем измельчения до полного прохождения через сито 0071 необходимого количества (50 г бентонита) в ступке фарфоровой с последующим высушиванием до постоянной массы при температуре (105 ± 5) °С.

**7.9.4 Подготовка посуды**

При выполнении измерений необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды.

Химическую посуду протирают сухой питьевой содой при помощи фильтровальной бумаги, многократно ополаскивают сначала водопроводной, затем дистиллированной водой.

**7.9.5 Выполнение измерений**

В стеклянную колбу объемом 500 см3 наливают до метки дистиллированной воды, нагретой до кипения. Медленно добавляют при помешивании стеклянной палочкой 50,0 г бентонита, предварительно подготовленного по 7.9.3.

Далее производят встряхивание колбы с водным раствором бентонита в установке для встряхивания или перемешивания при 1000 об/мин в течение 2 - 3 мин с последующим отстаиванием в течение 2 мин.

С помощью сифона отбирают примерно 9/10 части мутной жидкости.

К осадку на дне колбы добавляют 500 см3 дистиллированной воды, снова встряхивают в течение 1 мин с последующим отстаиванием в течение 2 мин и удалением надосадочной жидкости сифоном.

Аналогичным образом делают не менее 5 промывок до получения прозрачной надосадочной жидкости.

Полученный остаток переносят в предварительно взвешенную выпарительную чашку. Чашку с остатком помещают в сушильный шкаф, высушивают при температуре (105±5) °С до постоянной массы, охлаждают и взвешивают.

Массовую долю песчаной фракции *Пфр*, % массовые, вычисляют по формуле (34):

,            (34)

где *m1* - масса выпарительной чашки с сухим остатком, г;

*m2* - масса выпарительной чашки, г;

*m* - масса навески бентонита до высушивания, г.

**7.9.6 Оформление результатов измерения**

Результаты измерений массовой доли песчаной фракции регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025 и ГОСТ Р 58973.

Результаты измерений массовой доли песчаной фракции, (*Х*) % представляют в виде

*(Х ± Δ), % Р = 0,95*  либо *(Х ± U), %,* при *k=2* (35)

где *Х* – результат измерений массовой доли песчаной фракции в бентоните, полученный в соответствии с процедурами по 7.9.5, %;

*Δ* – границы абсолютной погрешности измерений массовой доли песчаной фракции в бентоните,(таблица 13), %.

*U* – расширенная неопределенность измерений массовой доли песчаной фракции в бентоните (таблица 13), %.

Т а б л и ц а 13 – Диапазон измерений, абсолютные значения показателей повторяемости, воспроизводимости, точности при Р = 0,95

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Диапазон измерений массовой доли песчаной фракции, % | Показательповторяемости (абсолютное значение среднеквадратического отклонения повторяемости),σ*r*, % | Показатель воспроизводимости (абсолютное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости),σ*R*, % | Показательточности\* (границы абсолютной погрешности) ±∆, % |
| От 3,0 до 5,0 включ. | 0,1 | 0,2 | 0,6 |
| \*Соответствует абсолютному значению расширенной неопределенности при коэффициенте охвата *k=2* |

Примечание – Числовые значения результата измерений оканчиваются цифрой того же разряда, что и значение показателя точности методики измерений (границы абсолютной погрешности измерений).

**7.9.7 Процедуры обеспечения достоверности измерений**

Обеспечение достоверности результатов измерений организуют и проводят в соответствии с процедурами, изложенными в документах (инструкциями) лаборатории, путём оперативного контроля процедуры измерений, проведения проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности, а также контроля стабильности результатов измерений.

Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в документах лаборатории.

Документы (инструкции) лаборатории по внутреннему контролю качества результатов измерений рекомендуется составлять в соответствии с [6] и (или) ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, являются рабочие пробы бентонита, подготовленные в соответствии с 7.9.3.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

*|Х1 – Х2| ≤ r,* $\left|МM\_{ув1}-МM\_{ув2}\right|\leq 0,01r\frac{МM\_{ув1}+МM\_{ув2}}{2}$ (36)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений массовой доли песчаной фракции в бентоните, полученные в условиях повторяемости, %;

*r* – предел повторяемости, (%).

Абсолютное значение предела повторяемости приведено в таблице 14.

Если условие (36) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Т а б л и ц а 14 – Диапазон измерений, абсолютные значения предела повторяемости и предела воспроизводимости при доверительной вероятности Р = 0,95

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Диапазон измерений массовой доли песчаной фракции, %  | Предел повторяемости(абсолютное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости), *r,*% | Предел воспроизводимости(абсолютное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости), *R, %* |
| От 3,0 до 5,0 включ. | 0,3 | 0,5 |

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности (в пределах одной лаборатории, разными операторами, в разное время), являются рабочие пробы бентонита, подготовленные в соответствии с 7.9.3.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

*|Х1 – Х2| ≤ Rл,* $\left|МM\_{ув1}-МM\_{ув2}\right|\leq 0,01r\frac{МM\_{ув1}+МM\_{ув2}}{2}$ (37)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений массовой доли песчаной фракции в бентоните, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, %;

*Rл* – предел внутрилабораторной прецизионности, (%).

Абсолютное значение предела внутрилабораторной прецизионности рассчитывается по формуле (38):

*Rл =0,84·R,* (38)

где *R* – предел воспроизводимости, %.

Абсолютное значение предела воспроизводимости приведено в таблице 14.

Если условие (37) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении предела внутрилабораторной прецизионности выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Для контроля воспроизводимости результатов измерений используют образцы для оценивания, которые анализируют в разных лабораториях в соответствии с прописью методики. В качестве образцов для оценивания массовой доли песчаной фракции в бентоните используют одинаковые образцы бентонита.

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, оценивается по формуле (39):

*|Х1 – Х2| ≤ R,* $\left|МM\_{ув1}-МM\_{ув2}\right|\leq 0,01r\frac{МM\_{ув1}+МM\_{ув2}}{2}$ (39)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений массовой доли песчаной фракции в бентоните, полученные в условиях воспроизводимости, т.е. в разных лабораториях, %;

*R* – предел воспроизводимости, (%).

Абсолютное значение предела воспроизводимости указано в таблице 14.

Если условие (39) выполняется, то воспроизводимость измерений считается удовлетворительной. При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

**7.10 Определение содержания металлов**

**7.10.1** **Определение массовых концентраций натрия, кальция, железа, свинца, кадмия и мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии**

**7.10.1.1 Сущность метода**

Сущность метода заключается в экстрагировании определяемых элементов раствором уксусной кислоты из образца анализируемого бентонита, предварительном построении градуировочной характеристики, измерении аналитических сигналов элементов в полученных растворах с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с пламенной атомизацией и в последующем вычислении содержания натрия, кальция, железа, свинца, кадмия и мышьяка с использованием установленной градуировочной характеристики.

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенной атомизацией основан на измерении поглощения излучения резонансной длины волны атомным паром определяемого элемента, образующимся в результате пламенной атомизации раствора анализируемой пробы.

**7.10.1.2 Средства измерений, стандартные образцы, испытательное оборудование, вспомогательные устройства и реактивы**

**7.10.1.2.1 Средства измерений**

Для проведения испытаний применяют:

- атомно-абсорбционный спектрометр любого типа с пламенной атомизацией, например, спектрометр атомно-абсорбционный, номер в Государственном реестре средств измерений № 14153-94;

- набор спектральных ламп и устройством коррекции неселективного поглощения;

- весы лабораторные неавтоматического действия с пределом допускаемой абсолютной погрешности однократного взвешивания не более ± 0,01 г по ГОСТ Р 53228;

- секундомер механический СОПпр-2б-2-010, второго класса точности;

- гигрометр психометрический ВИТ-2 с диапазоном измерения относительной влажности от 20 % до 90 %, с диапазоном измерения температуры от 20 оС до 40 оС и абсолютной погрешностью измерений температуры ∆ = ± 0,2 оС;

- барометр-анероид метеорологический БАММ-1 с абсолютной погрешностью измерений давления ± 0,2 кПа в диапазоне от 80 до 106 кПа;

- колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770;

- пипетки на 1,0; 5,0; 10,0; 25,0 см³ по ГОСТ 29227;

- цилиндр мерный вместимостью 50 см3 по ГОСТ 1770.

**7.10.1.2.1.2 Стандартные образцы**

Стандартные образцы водных растворов ионов элементов (натрия, кальция, железа, свинца, кадмия и мышьяка) с массовой концентрацией элементов 1 мг/см3 и относительной погрешностью не более 1 %:

- стандартные образцы состава водных растворов ионов натрия. Пример: ГСО 8062-94 / 8064-94;

- стандартные образцы состава водных растворов ионов кальция. Пример: ГСО 7682-99; ГСО 7475-98;

- стандартные образцы состава водных растворов ионов железа. Пример: ГСО 8032-94 / 8034-94;

- стандартные образцы состава водных растворов ионов свинца. Пример: ГСО 7012-93 / 7014-93;

- стандартные образцы состава водных растворов ионов кадмия. Пример: ГСО 6690-94 / 6692-93;

- стандартные образцы состава водных растворов ионов мышьяка. Пример: ГСО 7143-95 / 7144-95.

**7.10.1.2.1.3 Испытательное оборудование и вспомогательные устройства**

Для проведения испытаний применяют:

- сито лабораторное диаметром 200 мм и высотой обечайки 50 мм, просеивающий элемент – металлотканая сетка из нержавеющей стали по ГОСТ 6613. Размер ячейки 0,071 мм.

- шкаф сушильный электрический с нагревом сушильной камеры до 150 °С и с терморегулятором, обеспечивающим создание и поддержание температуры в рабочей зоне высушивания от 105 °C до 110 °C с погрешностью ± 5 °С;

- ступку фарфоровую по ГОСТ 9147;

- колбы конические вместимостью 100 см3 по ГОСТ 25336;

- стеклянные воронки по ГОСТ 25336;

- фильтры бумажные обеззоленные, синяя лента по [9].

**7.10.1.2.1.4 Реактивы**

Вода особой чистоты марки осч 27-5 по [10] или вода деионизированная по ГОСТ Р 52501.

Уксусная кислота по ГОСТ Р 55982.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

**7.10.1.3 Отбор и подготовка проб**

**7.10.1.3.1 Отбор и подготовка анализируемого образца пробы**

Для испытания отбирают навеску бентонита массой около 50 г.

Подготовка бентонита для испытаний осуществляется путем измельчения до полного прохождения через сито 0071 необходимого количества в ступке фарфоровой с последующим высушиванием до постоянной массы при температуре (105 ± 5) °С.

**7.10.1.3.2 Проведение предварительной пробоподготовки**

Для получения окончательного результата анализа необходимо использовать две навески образца бентонита. Для каждой навески проводят следующие процедуры.

Бентонит, подготовленный в соответствии с 7.10.1.3.1, в количестве 20,0 г смешивают с 360 см3 бидистиллированной воды, дают постоять 15 минут, после чего при помешивании добавляют 40 см3 уксусной кислоты, перемешивают 15 минут и оставляют на 24 часа.

Суспензию фильтруют в мерную колбу на 500 см3, осадок промывают несколько раз небольшими порциями бидистиллированной воды, а затем доводят объем колбы до метки бидистиллированной водой.

**7.10.1.4 Подготовка посуды, оборудования, реактивов**

**7.10.1.4.1 Подготовка посуды**

При выполнении измерений необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды.

Химическую посуду протирают сухой питьевой содой при помощи фильтровальной бумаги, многократно ополаскивают сначала водопроводной, затем дистиллированной водой.

**7.10.1.4.2 Подготовка оборудования**

Подготовку атомно-абсорбционного спектрометра к измерениям осуществляют в точном соответствии с руководством по эксплуатации. Рекомендуемые длины волн при проведении измерений на атомно-абсорбционном спектрометре с атомизацией в пламени приведены в таблице 15.

Т а б л и ц а 15 – Условия проведения измерений на атомно-абсорбционном спектрофотометре с атомизацией в пламени

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Элемент | Длина волны, нм (рекомендуемая) | Ширина щели, нм(рекомендуемая) | Тип пламя |
| Натрий | 589,0 | 0,2-0,5 | С2Н2/возд. |
| Кальций | 422,7 | 0,2-0,5 | С2Н2/возд. |
| Железо | 248,3 | 0,2-0,5 | С2Н2/возд. |
| Свинец | 283,3 | 0,5 | С2Н2/возд. |
| Кадмий | 226,8 | 0,4-1,3 | С2Н2/возд. |
| Мышьяк | 193,7 | 0,7-2,0 | С2Н2/возд. |

**7.10.1.4.3 Подготовка растворов**

**7.10.1.4.3.1** **Раствор азотной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³**

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ вносят примерно 100 см³ бидистиллированной воды, затем добавляют 7,0 см³ концентрированной азотной кислоты плотностью 1,41 г/см³, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

**7.10.1.4.3.2 Градуировочные растворы**

Основные градуировочные растворы готовят из ГСО элементов с массовой концентрацией элементов 1 мг/см³ (исходный раствор по 7.10.1.2.1.2) последовательным разбавлением согласно таблице 16.

Т а б л и ц а 16 - Приготовление основных градуировочных растворов

| Массовая концентрация раствора, взятого для приготовления основного раствора, мг/дм³ | Объем раствора, см³ | Объем мерной колбы, см³ | Массовая концентрация полученного основного раствора, мг/дм³ |
| --- | --- | --- | --- |
| 1000 | 5 | 50 | 100 |
| 1000 | 1 | 100 | 10 |
| 100 | 1 | 100 | 1,0 |
| 100 | 1 | 200 | 0,5 |
| 1,0 | 10 | 100 | 0,1 |
| 1,0 | 5 | 100 | 0,05 |
| 1,0 | 1 | 100 | 0,01 |
| 0,1 | 5 | 100 | 0,005 |
| 0,1 | 1 | 100 | 0,001 |

Рабочие градуировочные растворы готовят в мерных колбах путем последовательного разбавления. Для разбавления применяют азотную кислоту с массовой концентрацией 0,1 моль/дм³.

При приготовлении рабочих градуировочных растворов отбирают указанный объем основного раствора (таблица 17) в мерные колбы указанной вместимости, доводят до метки азотной кислотой с массовой концентрацией 0,1 моль/дм³ и тщательно перемешивают.

Азотную кислоту с концентрацией 0,1 моль/дм³ используют как фоновый раствор при установлении градуировочной характеристики.

Т а б л и ц а 17 – Приготовление рабочих градуировочных растворов

| Элемент | Массовая концентрация основного раствора, мг/дм³ | Объем основного раствора, см³ | Объем мернойколбы, см³ | Массовая концентрация элемента в рабочем градуировочном растворе, мг/дм³ |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Натрий | 1,0 | 1,0 | 100 | 0,01 |
| 1,0 | 5,0 | 100 | 0,05 |
| 1,0 | 10,0 | 100 | 0,10 |
| 10,0 | 5,0 | 100 | 0,50 |
| 10,0 | 10,0 | 100 | 1,0 |
| 10,0 | 20,0 | 100 | 2,0 |
| КальцийЖелезо | 1,0 | 1,0 | 100 | 0,01 |
| 1,0 | 5,0 | 100 | 0,05 |
| 1,0 | 10,0 | 100 | 0,10 |
| 10,0 | 5,0 | 100 | 0,50 |
| 10,0 | 10,0 | 100 | 1,0 |
| СвинецКадмийМышьяк | 0,5 | 1,0 | 100 | 0,005 |
| 1,0 | 1,0 | 100 | 0,01 |
| 1,0 | 5,0 | 100 | 0,05 |
| 1,0 | 10,0 | 100 | 0,1 |
| 10,0 | 5,0 | 100 | 0,50 |

Относительная погрешность приготовления рабочих градуировочных растворов не превышает 5 %.

Срок хранения градуировочных растворов в прохладном месте с массовой концентрацией:

от 100 до 10 мг/дм³ не более 2 мес.;

от 10 до 1,0 мг/дм³ не более 1 мес.;

от 1,0 до 0,1 мг/дм³ не более 7 суток.

Растворы с массовой концентрацией менее 0,1 мг/дм³ готовят непосредственно перед началом измерений и используют в течение одного рабочего дня.

**7.10.1.4.4 Установление градуировочных характеристик**

**7.10.1.4.1 Построение градуировочной зависимости**

Градуировку прибора проводят перед началом измерений для каждого определяемого элемента.

Для получения градуировочной характеристики измеряют 2 раза подряд выходные сигналы (*А0i*) для фонового раствора, а затем (*A1* и *А2*) для каждого из рабочих градуировочных растворов элементов в порядке возрастания их концентрации.

Вычисляют средние значения выходных сигналов и проверяют приемлемость выходных сигналов по условию:

$\frac{\left|А\_{1}-А\_{2}\right|}{\overbar{А}}∙100 \leq К\_{В}$, (40)

где *К*В - норматив (предел повторяемости выходных сигналов), равный 10 %.

При превышении норматива измерения необходимо повторить, устранив причину неудовлетворительных результатов.

Для установления градуировочных характеристик (зависимость между выходными сигналами прибора и массовой концентрацией элемента в градуировочном растворе) используют встроенный или персональных компьютер.

В случае его отсутствия, строят градуировочный график, откладывая на оси ординат среднее значение выходных сигналов ($\overbar{А}$) за вычетом значения среднего сигнала от фонового раствора, а по оси абсцисс - соответствующее значение массовой концентрации элемента *С*, мг/дм³.

Масштаб и вид градуировочной характеристики устанавливается автоматически с учетом используемых средств измерений. Если градуировочная характеристика отклоняется от прямолинейной зависимости, то следует работать в диапазоне линейности.

При каждой градуировке для каждого элемента проверяют приемлемость установленной градуировочной характеристики.

При использовании программного обеспечения используемого прибора возможна проверка приемлемости по коэффициенту корреляции. Градуировочная характеристика должна, соответствовать прямолинейной зависимости с коэффициентом корреляции не менее 0,98.

**7.10.1.4.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики**

Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении следующего условия:

, (41)

где *Х* - воспроизведенное по градуировочной характеристике аттестованное значение массовой концентрации определяемого компонента в градуировочном образце;

- аттестованное значение массовой концентрации определяемого компонента в градуировочном образце;

$К\_{гр}$ - норматив контроля стабильности градуировочной характеристики.

Значения $К\_{гр}$ не должны превышать 7 % отн.

Контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляют с использованием градуировочных образцов с массовой концентрацией определяемого компонента вблизи нижней и верхней границ, а также середины диапазона построения градуировочного графика.

При невыполнении условия для одного градуировочного образца эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия строят новую градуировочную характеристику.

Периодичность контроля стабильности градуировочной характеристики определяют индивидуально для каждого элемента в зависимости от частоты анализа рабочих проб в лаборатории, а также при смене партий реактивов и аппаратуры.

**7.10.1.5 Выполнение измерений**

Из каждого раствора, полученного по 7.10.1.3.2, отбираются аликвоты для проведения испытаний. Исследуемые и холостой растворы помещают в дозирующее устройство прибора и измеряют два раза величину выходного сигнала. Проверку приемлемости выходных сигналов прибора осуществляют по 7.10.1.4.1 по уравнению (40).

По градуировочной характеристике находят значение массовой концентрации определяемого элемента в анализируемых и холостом растворах по среднему значению выходного сигнала.

Значение массовой концентрации элемента в растворах (*См1*, *См2* - параллельные определения и *СХ* - в холостом растворе) при использовании программного обеспечения прибора указывается автоматически.

В том случае, если значение массовой концентрации в анализируемом растворе выходит за пределы градуировочной характеристики, раствор следует разбавить, но не более чем в 1000 раз, бидистиллированной водой, так чтобы массовая концентрация могла быть рассчитана по градуировочной характеристике.

**7.10.1.6 Обработка результатов измерений**

Количественное содержание определяемого элемента в пробе для каждого определения (*X*), мг/кг, вычисляют по формуле (42):

 $Х=\frac{(C\_{Mi}-C\_{X})∙V∙k}{m}$, (42)

где *Cмi* - массовая концентрация элемента в анализируемом растворе (параллельные определения), найденная по градуировочной характеристике, мг/дм3;

*СХ* - массовая концентрация элемента в холостом растворе, найденная по градуировочной характеристике, мг/дм³;

*V* - объем анализируемого раствора, см³ (500);

*k* - коэффициент разбавления (от 1 до 1000);

*m* - масса навески пробы, г (20).

Вычисляют среднее значение среднее значение содержания элемента для двух параллельных определений ($\overbar{X}$) по формуле (43):

 $\overbar{Х}=\frac{Х\_{1}+Х\_{2}}{2}$ (43)

и проверяют приемлемость результатов параллельных определений по условию:

 $\frac{\left|Х\_{1}-Х\_{2}\right|}{\overbar{Х}}∙100 \leq r$, (44)

где *r* - предел повторяемости результатов параллельных определений. Относительное значение предела повторяемости для каждого определяемого элемента приведено в таблице 15.

Т а б л и ц а 15 – Диапазон измерений, относительные значения предела повторяемости и предела воспроизводимости при доверительной вероятности Р = 0,95

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Наименование определяемого элемента | Диапазон измерений массовой концентрации, мг/кг | Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости), *r,* % | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости), *R, %* |
| Натрий | От 5,0 до 50000,0 включ. | 14 | 19 |
| Кальций | От 0,25 до 2500,0 включ. | 19 | 28 |
| Железо | От 0,25 до 2500,0 включ. | 25 | 34 |
| Свинец | От 0,125 до 12,5 включ. | 19 | 28 |
| Кадмий | От 0,125 до 12,5 включ. | 28 | 37 |
| Мышьяк | От 0,125 до 12,5 включ. | 27 | 35 |

При выполнении условия (44) $\overbar{X}$ принимают в качестве результата измерений.

При превышении норматива измерения необходимо повторить, устранив причину неудовлетворительных результатов.

**7.10.1.7 Оформление результатов измерений**

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025 и ГОСТ Р 58973.

Результаты измерений массовой концентрации каждого определяемого элемента ($\overbar{X}$), мг/кг, представляют в виде:

*(Х ± Δ), мг/кг, Р = 0,95* либо *(Х ± U), мг/кг,* при *k=2*, (45)

где *Х* – результат измерений массовой концентрации определяемого элемента в бентоните, мг/кг, полученный в соответствии с процедурами по 7.10.1.6;

*Δ* – границы абсолютной погрешности измерений массовой концентрации определяемого элемента в бентоните, вычисляемые по формуле (46):

*Δ = 0,01⋅δ⋅ Х,* (46)

где *δ* – границы относительной погрешности измерений массовой концентрации определяемого элемента в бентоните. Значения δ приведены в таблице 16.

*U* – расширенная неопределенность измерений массовой концентрации определяемого элемента в бентоните, вычисляемая по формуле (47):

*U=0,01· Uотн.·Х*, (47)

где *Uотн* – расширенная неопределенность (в относительных единицах) при *k=2* (таблица 16), %.

Т а б л и ц а 16 - Диапазон измерений, относительные значения показателей повторяемости, воспроизводимости, точности при Р = 0,95

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование определяемого элемента | Диапазон измерений массовой концентрации, мг/кг | Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости),σ*r*, % | Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ*R*, % | Показательточности\* (границы относительной погрешности)±δ, % |
| Натрий | От 5,0 до 50000,0 включ. | 5 | 7 | 16 |
| Кальций | От 0,25 до 2500,0 включ. | 7 | 10 | 23 |
| Железо | От 0,25 до 2500,0 включ. | 9 | 12 | 29 |
| Свинец | От 0,125 до 12,5 включ. | 7 | 10 | 24 |
| Кадмий | От 0,125 до 12,5 включ. | 10 | 13 | 31 |
| Мышьяк | От 0,125 до 12,5 включ. | 10 | 13 | 29 |
| \*Соответствует относительному значению расширенной неопределенности при коэффициенте охвата *k=2* |

Примечание – Числовые значения результата измерений оканчиваются цифрой того же разряда, что и значение показателя точности методики измерений (границы абсолютной погрешности измерений).

**7.10.1.8 Процедуры обеспечения достоверности измерений**

Обеспечение достоверности результатов измерений организуют и проводят в соответствии с процедурами, изложенными в документах (инструкциях) лаборатории, путём оперативного контроля процедуры измерений, проведения проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности, а также контроля стабильности результатов измерений.

Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в документах лаборатории.

Документы (инструкции) лаборатории по внутреннему контролю качества результатов измерений рекомендуется составлять в соответствии с [6] и (или) ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, являются рабочие пробы бентонита, подготовленные в соответствии с 7.10.1.3.

 Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

$\left|МM\_{ув1}-МM\_{ув2}\right|\leq 0,01r\frac{МM\_{ув1}+МM\_{ув2}}{2}$, (48)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений массовой концентрации определяемого элемента в бентоните, полученные в условиях повторяемости, мг/кг;

*r* – предел повторяемости, (мг/кг). Относительные значения предела повторяемости приведены в таблице 15.

Если условие (48) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности (в пределах одной лаборатории, разными операторами, в разное время), являются рабочие пробы бентонита, подготовленные в соответствии с 7.10.1.3.

 Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

,$\left|МM\_{ув1}-МM\_{ув2}\right|\leq 0,01r\frac{МM\_{ув1}+МM\_{ув2}}{2}$ (49)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений массовой концентрации определяемого элемента в бентоните, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, мг/кг;

*Rл* – предел внутрилабораторной прецизионности, (%).

Относительное значение предела внутрилабораторной прецизионности рассчитывается по формуле (50):

*Rл =0,84·R,* (50)

где *R* – предел воспроизводимости, %.

Относительное значение предела воспроизводимости приведено в таблице 15.

Если условие (49) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Для контроля воспроизводимости результатов измерений используют образцы для оценивания, которые анализируют в разных лабораториях в соответствии с прописью методики. В качестве образцов для оценивания массовой концентрации определяемых элементов в бентоните используют одинаковые образцы бентонита.

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, оценивается по формуле (51):

$\left|МM\_{ув1}-МM\_{ув2}\right|\leq 0,01r\frac{МM\_{ув1}+МM\_{ув2}}{2}$, (51)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений массовой концентрации определяемых элементов в бентоните, полученные в условиях воспроизводимости, т.е. в разных лабораториях, мг/кг;

*R* – предел воспроизводимости, (%).

Относительное значение предела воспроизводимости указано в таблице 15.

При выполнении условия (51) приемлемы оба результата измерений.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений, согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

**7.10.2 Определение массовой концентрации ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии**

**7.10.2.1 Сущность метода**

Метод основан на минерализации анализируемой пробы смесью азотной и серной кислот, восстановлении всех присутствующих форм ртути до элементарного состояния (металлической ртути) путем обработки двухлористым оловом. Образующиеся пары ртути вытесняют из пробы воздухом и регистрируют в кювете методом беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии в «холодном паре», измеряя величины оптического поглощения на характеристической длине волны 253,7 нм. Метод атомно-абсорбционной спектрометрии основан на избирательном поглощении резонансного излучения нейтральными атомами ртути.

**7.10.2.2 Средства измерений, стандартные образцы, испытательное оборудование, вспомогательные устройства, реактивы и материалы**

**7.10.2.2.1 Средства измерений**

Атомно-абсорбционный спектрометр любого типа с источником света для определения ртути и приставкой для определения ртути методом «холодного пара», с системой сбора и обработки данных[[1]](#footnote-2).

Весы лабораторные неавтоматического действия с пределом допускаемой абсолютной погрешности однократного взвешивания не более ± 0,01 г по ГОСТ Р 53228.

Колбы мерные по

ГОСТ 1770, 2-го класса точности, вместимостью 100 и 1000 см3.

Пипетки градуированные по

ГОСТ 29227, 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см3.

Цилиндры мерные по

ГОСТ 1770, 2-го класса точности, вместимостью 100 см3;

Термометр ртутный стеклянный по

ГОСТ 28498, 2-го класса точности, диапазоном измерения температуры от 0 до 100 °С с ценой деления не более 2 °С.

Дозаторы лабораторные по ГОСТ 28311.

Секундомер механический СОПпр-2б-2-010, второго класса точности.

Гигрометр психометрический ВИТ-2 с диапазоном измерения относительной влажности от 20 % до 90 %, с диапазоном измерения температуры от 20 оС до 40 оС и абсолютной погрешностью измерений температуры ∆ = ± 0,2 оС.

Барометр-анероид метеорологический БАММ-1 с абсолютной погрешностью измерений давления ± 0,2 кПа в диапазоне от 80 до 106 кПа.

**7.10.2.2.2 Стандартные образцы**

Стандартные образцы водных растворов ионов ртути с массовой концентрацией элементов 1 мг/см³ и относительной погрешностью не более 1 %.

Пример: [ГСО 7343-96](https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/392499), ГСО 8004-93.

Примечание – Допускается использование стандартных образцов водных растворов ионов ртути (II) с массовой концентрацией элементов 0,1 мг/см³ и относительной погрешностью не более 2 %.

Пример: МСО 0028:1998

**7.10.2.2.3 Испытательное оборудование**

Шкаф сушильный электрический с нагревом сушильной камеры до 150 °С и с терморегулятором, обеспечивающим создание и поддержание температуры в рабочей зоне высушивания от 105 °C до 110 °C с погрешностью ±5 °С.

Сито лабораторное диаметром 200 мм и высотой обечайки 50 мм, просеивающий элемент – металлотканая сетка из нержавеющей стали. Размер ячейки 0,071 мм по ГОСТ 6613.

**7.10.2.2.4 Вспомогательные устройства**

Для проведения испытания применяют:

1. - ступку и пестик фарфоровые по
2. ГОСТ 9147;

- пробирки для разложения проб вместимостью 100-250 см3;

- нагревательное устройство - водяная баня, способная обеспечить температуру нагрева 80 °С и 95 °С;

- плитку электрическую с закрытой спиралью по

ГОСТ 14919;

- колбы конические вместимостью 100 см3 по ГОСТ 25336;

- стеклянные воронки по ГОСТ 25336.

**7.10.2.2.5 Реактивы и материалы**

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х.ч.

Кислота серная по ГОСТ 14262, ос.ч.

Кислота соляная квалификации х.ч. по ГОСТ 3118.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, х.ч.

Вода особой чистоты марки осч 27-5 по [10] или вода деионизированная по ГОСТ Р 52501.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, ч.д.а.

Олово двухлористое 2-водное по [11].

Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156.

Фильтры бумажные обеззоленные, синяя лента по [9].

**7.10.2.3 Подготовка к выполнению измерений**

**7.10.2.3.1 Отбор и подготовка проб**

Подготовка бентонита для испытаний осуществляется путем измельчения до полного прохождения через сито 0071 необходимого количества (не менее 2 г) в ступке фарфоровой с последующим высушиванием до постоянной массы при температуре (105 ± 5) °С.

**7.10.2.3.2 Проведение предварительной пробоподготовки**

Для получения окончательного результата анализа работу проводят с двумя одинаковыми навесками пробы, в каждой из которых определяется содержание ртути, а результатом анализа является среднее арифметическое данных результатов определений, при соблюдении соответствующих расхождений.

Для этого в две чистых конических колбы вместимостью 100 см3 помещают по одной одинаковой навеске анализируемой пробы, подготовленной по 7.10.2.3.1, массой по 0,25 г, добавляют по 2,5 см3 концентрированной азотной кислоты и 5 см3 концентрированной серной кислоты.

Колбы с растворами нагревают на водяной бане при температуре около 95 °С в течение пяти минут. Охлаждают до комнатной температуры, добавляют по 30 см3 бидистиллированной воды, 15 см3 калия марганцовокислого с массовой концентрацией 50 г/дм3.

Помещают на водяную баню и при температуре 95 °С опять нагревают в течение 30 мин. Затем охлаждают до комнатной температуры, количественно переносят в мерные колбы на 100 см3 и доводят бидистиллированной водой до метки.

Перед выполнением измерений добавляют по каплям раствор гидроксиламина гидрохлорида с массовой концентрацией 100 г/дм3 до обесцвечивания раствора.

Холостой раствор готовят параллельно, используя все те же реактивы и материалы, что и для подготовки реальных проб.

**7.10.2.3.3 Подготовка посуды**

При выполнении измерений необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды.

Химическую посуду протирают сухой питьевой содой при помощи фильтровальной бумаги, многократно ополаскивают сначала водопроводной, затем дистиллированной водой.

**7.10.2.3.4 Подготовка оборудования**

Подготовку атомно-абсорбционного спектрометра к измерениям осуществляют в точном соответствии с руководством по эксплуатации. Рекомендуемая длина волны работы атомно-абсорбционного спектрометра методом «холодного пара» составляет 253,7 нм.

**7.10.2.3.5 Подготовка растворов**

**7.10.2.3.5.1 Раствор калия марганцовокислого с массовой концентрацией 50 г/дм3**

Навеску калия марганцовокислого массой 5 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см3. Доводят бидистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в склянке из темного стекла не более 1 месяца.

**7.10.2.3.5.2 Раствора гидроксиламина гидрохлорида массовой концентрации 100 г/дм3**

Навеску массой 10 г гидроксиламина гидрохлорида количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см3, добавляют 20 см3 бидистиллированной воды и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Раствор готовят в день использования.

**7.10.2.3.5.3 Раствор олова двухлористого массовой концентрации 100 г/дм3**

Навеску олова двухлористого массой 10 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см3, добавляют 10 см3 соляной кислоты и при нагревании, разбавляют водой до 100 см3 и перемешивают

**7.10.2.3.5.4 Раствор азотной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³**

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ вносят приблизительно 50–100 см³ бидистиллированной воды, затем 7 см³ концентрированной азотной кислоты плотностью 1,41 г/см³, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

**7.10.2.3.6 Подготовка градуировочных растворов**

Основные градуировочные растворы готовят из стандартных образцов растворов ионов ртути (II) с массовой концентрацией 1 мг/см3 (исходный раствор – по 7.10.2.2.2) последовательным разбавлением, согласно таблице 17.

Т а б л и ц а 17 - Приготовление основных растворов ртути

| Массовая концентрация раствора, взятого для приготовления основного раствора, мг/дм3 | Объем исходного раствора, см3 | Объем мерной колбы, см3 | Массовая концентрация полученного основного раствора ртути, мг/дм3 |
| --- | --- | --- | --- |
| 1000 | 1 | 100 | 10 |
| 10 | 1 | 100 | 0,1 |
| 0,1 | 10 | 100 | 0,01 |

Рабочие градуировочные растворы готовят в мерных колбах последовательным разбавлением. Для разбавления применяют азотную кислоту с массовой концентрацией 0,1 моль/дм3.

При приготовлении рабочих градуировочных растворов отбирают указанный объем основного раствора (таблица 18) в мерные колбы указанной вместимости, доводят до метки азотной кислотой с массовой концентрацией 0,1 моль/дм3 и тщательно перемешивают. Азотную кислоту с концентрацией 0,1 моль/дм3 используют как фоновый раствор при установлении градуировочной характеристики.

Т а б л и ц а 18 - Приготовление рабочих градуировочных растворов ртути

| Массовая концентрация основного раствора ртути, мг/дм3 | Объем основного раствора, см3 | Объем мерной колбы, см3 | Массовая концентрация элемента в рабочем градуировочном растворе ртути, мг/дм3 |
| --- | --- | --- | --- |
| 0,04 | 1,0 | 100 | 0,0001 |
| 0,01 | 2,0 | 100 | 0,0002 |
| 0,01 | 5,0 | 100 | 0,0005 |
| 0,1 | 2,5 | 100 | 0,0025 |
| 0,1 | 5,0 | 100 | 0,005 |

**7.10.2.3.7 Установление градуировочной характеристики**

Градуировку прибора проводят в соответствии с программным обеспечением и (или) инструкцией (руководством) по эксплуатации.

Если прибор работает в ручном режиме обработки данных, для получения градуировочной характеристики измеряют 2 раза подряд выходные сигналы (*А0i*) для фонового раствора, а затем (*A1,2*) для каждого из рабочих градуировочных растворов элементов в порядке возрастания их концентрации.

Вычисляют средние значения выходных сигналов и проверяют приемлемость выходных сигналов по условию:

 (52)

где *КВ* - норматив (предел повторяемости выходных сигналов), равный 10 %.

При превышении норматива измерения необходимо повторить, устранив причину неудовлетворительных результатов.

Для установления градуировочных характеристик (зависимость между выходными сигналами прибора и массовой концентрацией ртути в градуировочном растворе) используют встроенный или персональных компьютер.

В случае его отсутствия, строят градуировочный график, откладывая на оси ординат среднее значение выходных сигналов () за вычетом значения среднего сигнала от фонового раствора, а по оси абсцисс - соответствующее значение массовой концентрации ртути *С*, мг/дм³.

Масштаб и вид градуировочной характеристики устанавливается автоматически с учетом используемых средств измерений. Если градуировочная характеристика отклоняется от прямолинейной зависимости, то следует работать в диапазоне линейности.

При каждой градуировке проверяют приемлемость установленной градуировочной характеристики.

При использовании программного обеспечения используемого прибора возможна проверка приемлемости по коэффициенту корреляции. Градуировочная характеристика должна, в таком случае, соответствовать прямолинейной зависимости с коэффициентом корреляции не менее 0,98.

**7.10.2.3.8 Контроль стабильности градуировочной характеристики**

Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении следующего условия:

, (53)

где - воспроизведенное по градуировочной характеристике аттестованное значение массы, массовой концентрации ртути в градуировочном образце;

- аттестованное значение массы, массовой концентрации ртути в градуировочном образце;

- норматив контроля стабильности градуировочной характеристики.

Значения не должны превышать 15%.

Контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляют с использованием градуировочных образцов с массовой концентрацией ртути вблизи нижней и верхней границ, а также середины диапазона построения градуировочного графика.

При невыполнении условия для одного градуировочного образца эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия строят новую градуировочную характеристику.

Периодичность контроля стабильности градуировочной характеристики определяют в зависимости от частоты анализа рабочих проб в лаборатории, а также при смене партий реактивов и аппаратуры.

**7.10.2.4 Выполнение измерений**

**7.10.2.4.1 Регистрация аналитических сигналов на приборе**

Аликвоту каждого подготовленного раствора (7.10.2.3.2) и холостой раствор помещают в кювету и устанавливают ее в прибор. Измеряют выходной аналитический сигнал 2-3 раза. Проверку приемлемости выходных сигналов прибора осуществляют по 7.10.2.3.7.

По градуировочной характеристике (7.10.2.3.7) находят значение массовой концентрации ртути по среднему значению выходного сигнала.

Значение массовой концентрации ртути в пробе (*См1,См2*– параллельные определения) при использовании программного обеспечения прибора указывается автоматически.

В том случае, если значение массовой концентрации в анализируемом растворе выходит за пределы градуировочной характеристики, раствор следует разбавить, но не более чем в 1000 раз, бидистиллированной водой, так чтобы массовая концентрация могла быть рассчитана по градуировочной характеристике.

**7.10.2.5 Обработка результатов измерений**

Массовую концентрацию ртути в пробе для каждого определения (*ХiHg*), мг/кг, вычисляют по формуле (64):

$Х\_{i}^{Hg}=\frac{(C\_{мi}-C\_{x})∙V∙k}{m}$, (54)

где *Смi* - массовая концентрация ртути в анализируемом растворе (параллельные определения), найденная по градуировочной характеристике, мг/дм3;

*Сх* – массовая концентрация ртути в холостой пробе, найденная по градуировочной характеристике, мг/дм3;

*V*– объем анализируемого раствора, (*V*=100 см3);

*k* – коэффициент разбавления (от 1 до 1000);

*m* – масса навески пробы, г.

Вычисляют среднее значение массовой доли ртути для двух определений (*ХсрHg*):

$Х\_{ср}^{Hg}=\frac{Х\_{1}^{Hg}+Х\_{2}^{Hg}}{2}$ (55)

и проверяют приемлемость результатов параллельных определений по условию:

$\frac{(X\_{1}^{Hg}+X\_{2}^{Hg})}{2}∙100\leq r$, (56)

где *r* - предел повторяемости результатов параллельных определений. Относительное значение предела повторяемости приведено в таблице 19.

При превышении предел повторяемости измерения необходимо повторить, устранив причину неудовлетворительных результатов.

Т а б л и ц а 19 – Диапазон измерений, относительные значения предела повторяемости и предела воспроизводимости при доверительной вероятности Р = 0,95

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Диапазон измерений массовой концентрации ртути, мг/кг | Предел повторяемости(относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости), *r,* % | Предел воспроизводимости(относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости), *R,%* |
| От 0,04 до 2,0 включ. | 28 | 35 |

**7.10.2.6 Оформление результатов измерения**

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025 и ГОСТ Р 58973.

Результаты измерений массовой концентрации ртути (*Х*), мг/кг, представляют в виде:

*(Х ± Δ), мг/кг, Р = 0,95* либо *(Х ± U),* мг/кг, при *k=2*  (57)

где *Х* – результат измерений массовой концентрации определяемого элемента, мг/кг, полученный в соответствии с процедурами по 7.10.2.4;

*Δ* – границы абсолютной погрешности измерений массовой концентрации ртути в бентоните, вычисляемые по формуле (58):

*Δ = 0,01⋅δ ⋅ Х*, (58)

где *δ* – границы относительной погрешности измерений массовой концентрации ртути. Значения δ приведены в таблице 20.

*U* – расширенная неопределенность измерений массовой концентрации ртути, вычисляемая по формуле (69):

*U=0,01· Uотн.·Х*, (59)

где *Uотн* – расширенная неопределенность (в относительных единицах) при *k=2* (таблица 20), %.

Т а б л и ц а 20 - Диапазон измерений, относительные значения показателей повторяемости, воспроизводимости, точности при Р = 0,95

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Диапазон измерений массовой концентрации ртути, мг/кг | Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости),σ*r*, % | Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ*R*, % | Показательточности\* (границы относительной погрешности) ±δ, % |
| От 0,04 до 2,0 включ. | 10 | 13 | 30 |
| \*Соответствует относительному значению расширенной неопределенности при коэффициенте охвата *k=2* |

Примечание – Числовые значения результата измерений оканчиваются цифрой того же разряда, что и значение показателя точности методики измерений (границы абсолютной погрешности измерений).

**7.10.2.7 Процедуры обеспечения достоверности измерений**

Обеспечение достоверности измерений организуют и проводят в соответствии с процедурами, изложенными в документах (инструкциях) лаборатории, путём оперативного контроля процедуры измерений, проведения проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности, а также контроля стабильности результатов измерений.

Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в документах лаборатории.

Документы (инструкции) лаборатории по внутреннему контролю качества результатов измерений рекомендуется оформлять в соответствии с [6] и (или) ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, являются рабочие пробы бентонита, подготовленные в соответствии с 7.10.2.3.

 Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

,$\left|МM\_{ув1}-МM\_{ув2}\right|\leq 0,01r\frac{МM\_{ув1}+МM\_{ув2}}{2}$ (60)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений массовой концентрации ртути в бентоните, полученные в условиях повторяемости, мг/кг;

*r* – предел повторяемости, (мг/кг).

Относительные значения предела повторяемости приведены в таблице 19.

Если условие (60) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности (в пределах одной лаборатории, разными операторами, в разное время), являются рабочие пробы бентонита, подготовленные в соответствии с 7.10.2.3.

 Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

,$\left|МM\_{ув1}-МM\_{ув2}\right|\leq 0,01r\frac{МM\_{ув1}+МM\_{ув2}}{2}$ (61)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений массовой концентрации ртути в бентоните, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, мг/кг;

*Rл* – предел внутрилабораторной прецизионности, (%).

Относительное значение предела внутрилабораторной прецизионности рассчитывается по формуле (62):

*Rл =0,84·R*, (62)

где *R* – предел воспроизводимости, %. Относительное значение предела воспроизводимости приведено в таблице 19.

Если условие (59) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Для контроля воспроизводимости результатов измерений используют образцы для оценивания, которые анализируют в разных лабораториях в соответствии с прописью методики. В качестве образцов для оценивания массовой концентрации ртути в бентоните используют одинаковые образцы бентонита.

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, оценивается по формуле (63):

,$\left|МM\_{ув1}-МM\_{ув2}\right|\leq 0,01r\frac{МM\_{ув1}+МM\_{ув2}}{2}$ (63)

где *Х1* и *Х2* – результаты измерений массовой концентрации ртути в бентоните, полученные в условиях воспроизводимости, т.е. в разных лабораториях, мг/кг;

*R* – предел воспроизводимости, (%).

Относительное значение предела воспроизводимости указано в таблице 19.

При выполнении условия (63) приемлемы оба результата измерений.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

7.10.3 Допускается в качестве альтернативы использовать ГОСТ 30178 – для определения содержания свинца и кадмия и ГОСТ Р 51823 – для определения содержания мышьяка и ртути.

**8 Транспортирование и хранение**

8.1 Транспортирование и хранение бентонита – по [1]. При перевозках и хранении беречь от влаги.

8.2 Бентонит транспортируется всеми видами транспорта в соответствии с правилами перевозки грузов, действующими на данном виде транспорта.

8.3 Бентонит, упакованный в бумажные мешки, транспортируют в крытых транспортных средствах или на поддонах с покрытием термоусадочной пленкой.

8.4 Бентониты, помещенные в упаковку, рекомендуется хранить при температуре не ниже 5 °С и относительной влажности воздуха не более 85 %. Хранение осуществляется раздельно по маркам.

Бентонит, упакованный в бумажные мешки, должен храниться в закрытых складских помещениях. Допускается хранение бентонита, упакованного в бумажные мешки, в пакетах, покрытых термоусадочной пленкой, на открытых площадках.

Бентонит, упакованный в МК, должен храниться под навесом.

8.5 Бентонит в мешках при хранении укладывают штабелями в перевязку, исключающую возможность обвала штабеля. Максимально допустимая высота штабеля - 1,5 м.

Бентонит в МК при хранении допускается складировать в два яруса.

8.6 Срок годности бентонита устанавливается изготовителем в технической документации на бентонит конкретной марки при соблюдении условий хранения.

**9 Требования к процессам утилизации**

9.1 Утилизации подлежит бентонит, не соответствующий требованиям таблицы 1 настоящего стандарта.

9.2 Решение о возможности использования бентонита, не соответствующего требованиям таблицы 1 настоящего стандарта, за исключением пунктов 10-13 (токсичные элементы), в других целях принимается уполномоченными органами в соответствии с законодательством РФ [12].

9.3 Утилизация бентонита осуществляется в соответствии с [1], [12].

9.4 Бентонит до проведения его утилизации должен храниться в условиях, исключающих возможность несанкционированного доступа, и подлежит учету.

9.5 При утилизации бентонита по предписанию уполномоченного органа государственного контроля (надзора), выбор способов и условий его утилизации осуществляет владелец в соответствии с [1], [12].

**Приложение А**

(обязательное)

**Количественный рентгенодифракционный анализ (КРДА) горных пород, руд и материалов по методу Ритвельда**

**А.1. Назначение, область применения и ограничения метода**

Настоящий документ устанавливает методику количественного рентгенодифракционного анализа (КРДА) минерального (фазового) состава горных пород, руд и других различных поликристаллических материалов (в том числе цементов/бетонов, композитов и др.) в диапазоне содержания массовой доли отдельных минералов с 0,5 до 95% по методу Ритвельда.

Для использования этого метода не требуется обязательное добавление в образец внутреннего эталона, в том случае, если не требуется расчёт содержания аморфных фаз, что позволяет сохранить исходный состав анализируемого препарата и снижает временные затраты на анализ отдельного образца. Метод основан на фундаментальных принципах и при соблюдении требований к подготовке аналитически проб, условий съемки и параметров расчёта является достаточно универсальным и не требует предварительных работ по получению различного рода эмпирических коэффициентов и поправок.

*Ограничения метода*

КРДА применим только для твердых кристаллических веществ. Порог обнаружения фаз составляет от 0,1 до 0,5% и зависит от аппаратуры, применяемой для анализа, условий съемки, особенностей кристаллического строения определяемых фаз и, в целом, от фазового состава пробы. Гранулометрический состав образца должен быть максимально однородным, при этом размер частиц должен быть менее 100 мкм.

Недостаток метода заключается в невозможности диагностировать аморфные фазы (опалы, вулканические стекла, золы уноса и др.).

При необходимости оценки содержания аморфной составляющей рекомендуется введение внутреннего стандарта и дальнейшего расчета ее содержания на основе соответствующей методики, например [1], с той поправкой, что содержание кристаллических фаз необходимо рассчитать по методу Ритвельда.

**А.2. Метрологические характеристики методики**

Диапазон измерений, показатель внутрилабораторной прецизионности, целевая суммарная стандартная неопределенность и расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата 2) приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 – Метрологические характеристики методики

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Диапазоны измерений массовой доли компонента (минерала), % | Показатель внутрилабораторной прецизионности в относительных единицах (относительное СКО внутрилабораторной прецизионности), *σr*, % | Целевая суммарная стандартная неопределенность в относительных единицах, % | Расширенная неопределенность при *k=2* в относительных единицах, % |
| От 0,50 до 1,50 вкл. | 29 | 30 | 60 |
| Св. 1,50 до 5,00 вкл. | 25 | 28 | 56 |
| Св. 5,0 до 10,0 вкл. | 19 | 24 | 48 |
| Св. 10,0 до 20,0 вкл. | 12 | 20 | 40 |
| Св. 20,0 до 40,0 вкл. | 7,9 | 16 | 32 |
| Св. 40,0 до 70,0 вкл. | 4,8 | 10 | 20 |
| Св. 70,0 до 80,0 вкл. | 4,8 | 8,0 | 16 |
| Св. 80,0 до 95,0 вкл. | 4,3 | 6,0 | 12 |

*Примечание: Целевая суммарная стандартная неопределенность соответствует допустимым средним квадратическим отклонениям результатов анализа (σДr) для методик IV категории точности (по ОСТ 41-08-266-04).*

**А.3. Сущность метода**

Рентгеновские лучи применяются в исследовании кристаллических веществ в виду того, что длина волны данного типа излучения (10-2 – 102 Å) соизмерима с расстояниями между отдельными атомами в кристаллической решетке, то есть с линейными размерами в кристаллической решетке большинства химических соединений и минералов.

Рентгеновские лучи подчиняются общим законам волновых процессов. По отношению к этим лучам кристаллическое вещество играет роль дифракционной решетки с бесконечно большим числом рассеивающих центров, расположение которых характеризуется регулярным повторением в трех измерениях. Поэтому при прохождении через кристаллическое вещество рентгеновские лучи претерпевают дифракцию. Трехмерную решетку кристалла можно представить в виде систем параллельных плоскостей атомов, от которых «отражаются» рентгеновские лучи (рисунок 1). Волны, «отраженные» разными плоскостями, взаимодействуют между собой. Результирующая интерференции волн определяется их амплитудами и относительными фазами. При равенстве амплитуд относительные фазы волн зависят от расстояния между атомными плоскостями *d* и угла падения луча θ. Конструктивная интерференция наблюдается, если в разность хода укладывается целое число длин волн *n*.



Рисунок 1 – Схематическое изображение эффекта дифракции рентгеновских лучей в кристаллической решетке к выводу уравнения Брэгга-Вульфа: P1 и P2 - атомные плоскости в кристалле, *S1* - падающий луч, *S2* - отраженный луч, θ - угол между рентгеновским лучом и атомной плоскостью

Условие дифракции известно, как уравнение Брэгга–Вульфа и является основой для расчета межплоскостных расстояний *d* по известной величине длины волны *λ* и экспериментально измеренных значений углов *θ*:

𝑛𝜆 = 2𝑑𝑠𝑖𝑛𝛩, (А.1)

Для каждого кристаллического вещества характерен свой специфический набор межплоскостных расстояний *d*. Совокупность определенных величин межплоскостных расстояний является характеристической для каждого конкретного минерала и используется для его идентификации.

В поликристаллическом образце, дифрактограмма будет представлять собой суперпозицию дифракционных эффектов отдельных кристаллических фаз, а также фона, рассеяния на аморфной фазе, рентгенофлуоресцентного излучения и пр., в зависимости от условий эксперимента и особенностей образца. Таком образом, дифрактограмма конкретного препарата – это сумма дифрактограмм фаз, входящих в его состав. Объектом измерения методом количественного рентгенодифракционного анализа (далее – КРДА) является порошковый препарат, приготовленный из анализируемой пробы. В свою очередь, измеряемой характеристикой является рентгенодифракционная картина – зависимость интенсивности сигнала (*I*), измеряемого детектором от угла его поворота относительно плоскости препарата (*2Θ*).

Соотношения характеристических интенсивностей определяемых фаз в поликристаллическом препарате зависит от их количественного содержания, кристаллохимических особенностей, условий съемки и характеристик препарата.

Метод полнопрофильного количественного рентгенодифракционного анализа базируется на возможности моделирования теоретической дифрактограммы на основе информации о кристаллической структуре фаз, входящих в состав образца, условиях съемки, конфигурации прибора и особенностях препарата.

В каждой точке дифрактограммы можно рассчитать интенсивность по следующей формуле:

𝑌𝑖 = ∑𝑝 [𝑆𝑝 ∑𝑘 [𝐴𝑃𝐿𝛹𝑀𝑘 |𝐹𝑘 |2𝐺(𝛥𝜃𝑖𝑘)𝑝𝑜𝑘 ]] + 𝑌𝑏𝑖, (А.2)

где 𝑌𝑖 – интенсивность 𝑖-го рефлекса,

𝑆𝑝 – шкальный фактор, зависит от содержания фаз,

𝐴 - фактор поглощения,

𝑃𝐿 – фактор поляризации и фактор Лоренца соответственно («Лоренц-поляризационный фактор»),

𝛹 - геометрический фактор,

𝑀 – количество плоскостей в отражающем положении,

𝐹 – структурный фактор,

𝑝𝑜 – текстурный параметр (преимущественная ориентация),

𝑌𝑏𝑖 – интенсивность фона.

Сущность метода заключается в минимизации расхождения расчетной и экспериментальной дифрактограмм путем подбора оптимальных значений уточняемых величин (содержание фаз, параметры элементарных ячеек отдельных фаз, текстурирование и пр.).

∑ 𝑤𝑖(𝑦𝑖 − 𝑦𝑐𝑖)2 → 𝑚𝑖𝑛, (А.3)

где 𝑤𝑖 – весовой фактор в точке 𝑖,

𝑦𝑖 – экспериментальное значение интенсивности в точке 𝑖,

𝑦𝑐𝑖 – рассчитанное значение интенсивности в точке 𝑖.

Построение теоретической дифрактограммы, подбор оптимальных параметров для совпадения с экспериментальной дифрактограммой проводится в автоматическом режиме с использованием специализированного программного обеспечения с применением метода наименьших квадратов или генетических алгоритмов. Упомянутое ПО зачастую входит в комплект поставки оборудования, либо может быть приобретено отдельно (коммерческое либо свободно распространяемое) или же разработано в зависимости от нужд аналитической лаборатории самостоятельно.

Применение полнопрофильного метода Ритвельда ограничено наличием адекватных моделей кристаллических структур, что является наиболее острой проблемой для глинистых минералов. Далеко не для всех глинистых минералов на сегодняшний день существуют уточненные кристаллохимические модели. В первую очередь это касается смешанослойных фаз, галлуазита и некоторых других. Проблема заключается в том, что для математического описания смешанослойных и дефектных структур наряду с геометрическими нужны и вероятностные параметры положения атомов. Однако, в настоящий момент эта проблема также решается математическим аппаратом некоторых программных продуктов, либо путем задания экспериментальной дифрактограммы «проблемной» фазы в виде эталона.

**А.4. Средства измерений, вспомогательные оборудование, реактивы и материалы**

При реализации методики применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы:

*А.4.1 Средства измерений*

Рентгеновский порошковый дифрактометр с фокусировкой гониометра по методу Брэгга-Брентано, например Rigaku Miniflex-600 (в государственном реестре средств измерений № 64487-16). Может быть использован любой другой порошковый дифрактометр, обеспечивающий приемлемые для анализа данные; наиболее популярные в РФ производители - Rigaku (Япония), Shimadzu (Япония), PANalytical (Нидерланды), Bruker (Германия), Thermo Scientific (США); НПП «Буревестник» (Россия) и др. Предпочтительный материал анода - Cu, в случае преобладания железистых фаз выбор может быть сделан в пользу Co.

Программное обеспечение со следующими функциями:

 • Автоматическая запись дифрактограммы в цифровом формате,

 • ПО для количественного анализа по методу Ритвельда,

 • Интегрированные базы данных (PDF, COD, пользовательские и т.д.).

Весы лабораторные с пределом допускаемой погрешности ±0,1 г высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228.

 Сита лабораторные с диаметром ячеек 0,1 и 0,05 мм по ГОСТ Р 51568

*А.4.2. Вспомогательное оборудование*

• Истиратель вибрационного типа, например Вибротехник ИВ 6.

 • Термостат (сушильный шкаф).

 • Ступки агатовые с пестиками по технической документации.

 • Ступки фарфоровые с пестиками по ГОСТ 9147.

*А.4.3. Материалы, реактивы*

 • спирт этиловый по ГОСТ 5962,

 • дистиллированная вода по ГОСТ Р 58144,

 • этиленгликоль по ГОСТ 19710,

 • покровные стекла, размера, соответствующего внутреннему размеру кюветы дифрактометра.

Стандартные образцы состава и свойств с аттестованными характеристиками показателей, определяемых по методике.

А.4.4 Допускается использование других типов средств измерений, стандартных образцов, вспомогательного оборудования, материалов и реактивов, в том числе импортных и изготовленных по другой технической документации, с характеристиками не хуже, чем приведенные в п.п. А.4.1 – А.4.3.

**А.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды**

При выполнении измерений следует соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

При выполнении измерений необходимо соблюдать меры безопасности, предусмотренные в Инструкции по технике безопасности при лабораторных работах и руководстве по эксплуатации приборов.

**А.6. Требования к квалификации персонала**

К выполнению методики и обработке результатов допускаются лица с высшим образованием, имеющие подготовку в области физических методов исследования вещества, знающие теоретические основы метода рентгеновской дифракции, минералогию, кристаллохимию, основы фазового анализа, математического моделирования рентгеновских дифракционных картин и прошедшие курс обучения по эксплуатации дифрактометров с использованием специализированного программного обеспечения, регулярно проходящие инструктаж по технике безопасности.

**А.7. Условия выполнения измерений**

При подготовке к выполнению измерений и при его проведении необходимо соблюдать следующие условия:

температура окружающего воздуха, oС 20±5;

относительная влажность воздуха, % не более 80

**А.8. Выполнение анализа**

В ходе выполнения КРДА выделяется три этапа: начальный, основной и завершающий. На начальном этапе определяется качественный минеральный (фазовый) состав пробы и подбор структурных моделей фаз, наилучшим образом подходящих идентифицированным в результате качественного анализа в базах данных. На основном этапе выполняется полнопрофильное моделирование дифрактограммы в специализированном ПО, корректировка параметров и последующее получение данных о количественном минеральном/фазовом составе исследуемой пробы. На заключительном этапе определяют метрологические характеристики анализа - правильность и внутрилабораторную прецизионность. Основной и завершающий этапы выполняются итеративно до получения удовлетворительных показателей расходимости.

*А.8.1. Начальный этап*

*А.8.1.1. Аналитическая проба*

Проба, поступающая на анализ методом КРДА, должна быть представительна по отношению к образцу. Таким образом, масса пробы подбирается в зависимости от размеров отдельных включений фаз и от общей неоднородности. Опись проб по возможности должна сопровождаться дополнительной информацией, необходимой для более корректного фазового анализа (генезис, возраст, место отбора, глубина отбора, химический состав, условия синтеза и пр.)

*А.8.1.2. Подготовка пробы к анализу*

Пробу предварительно высушивают на воздухе или для ускорения процесса в термостате при температуре не выше 45 оС. При необходимости пробу дополнительно измельчают в вибрационной мельнице (предпочтительно) или в агатовой ступке таким образом, чтобы она целиком проходила через сито с размером ячейки не более 0,1 мм. Данный размер обусловлен способностью глинистых минералов агрегироваться при гигроскопической влажности. При отсутствии глинистых минералов предпочтительно использовать сита с размером ячейки 0,05 мм. Масса пробы для анализа должна составлять 4-6 г в зависимости от размеров кюветы дифрактометра.

Наполнение кюветы необходимо проводить таким образом, чтобы поверхность образца была вровень с бортиками кюветы. В остальных случаях (уровень образца выше или ниже бортов кюветы) происходит смещение пиков, что сказывается на результатах как качественного, так и количественного анализа. Не следует оказывать избыточное давление на образец при его помещении в кювету во избежание ориентации кристаллитов образца (текстурирование), что может внести ошибку в расчет количественного фазового состава образца. Текстурирование особенно влияет на образцы, содержащие фазы игольчатого, пластинчатого или волокнистого габитуса.

Для решения подобных проблем могут служить кюветы боковой или обратной набивки. Наиболее доступный способ подготовки препарата для анализа заключается в заполнении кюветы образца с избытком и последующим срезанием излишков острым тонким лезвием по уровню бортов. При срезании необходимо добиваться ровной поверхности образца, по отношению к бортам кюветы [2].

*А.8.1.3. Выбор оптимальных условий съемки дифракционных картин*

Выбор оптимальных условий съемки влияет на получение корректных результатов анализа наравне с правильной пробоподготовкой.

В первую очередь, дифрактометр должен быть отъюстирован и настроен в соответствии с рекомендациями производителя. Условия эксплуатации прибора должны соответствовать паспортным. Желательно, чтобы прибор был аттестован и подлежал систематической поверке как средство измерения с выдачей соответствующего документа.

Конкретные условия съемки зависят от характеристик дифрактометра и должны подбираться индивидуально на основании следующих критериев:

— диапазон – не менее 3-65 °2Θ для Cu Kα,

 — шаг- 0.02-0.05 °2Θ, но не менее 5-7 точек на отдельный пик,

— скорость/дискретность – не более 5 °2Θ/мин для непрерывного режима, 1 с/шаг для дискретного режима съемки,

— вращение кюветы – не более 30 об/мин – опционально,

— монохроматор или фильтр Kβ-излучения – опционально.

Критерием правильности выбора режима съемки служит соответствие формы пиков и их интенсивностей, полученных с образца фазового состава их аттестованным значениям. Суммарная относительная средняя квадратическая погрешность измерения интенсивности не должна превышать 5%.

В отличие от метода внутреннего стандарта («корундовых чисел», RIR), полнопрофильный КРДА не требует обязательного добавления в анализируемый образец внутреннего стандарта если нет необходимости оценивать содержание аморфной фазы и имеет более широкое применение. Ключевым моментом является то, что для расчета требуются данные о кристаллической структуре фаз, присутствующих в образце. Эти данные можно получить из различных источников, таких как базы данных, публикации в научных изданиях, справочной литературе.

На качество полученной дифракционной картины может оказать большое влияние рентгенофлуоресценция, особенно характерная если в пробе содержаться значительные количества элементов с близким порядковым номером к материалу анода. Для Cu-излучения особенно этот эффект заметен для Fe и Co. На дифрактограмме этот эффект наблюдается в виде повышения фона, особенно в сторону больших углов. Для подавления влияния флуоресценции можно использовать трубки с другим материалом анода, а монохроматоры, специализированные режимы работы полупроводниковых, и, в частности, ЭДС детекторов.

*А.8.1.4. Первичная обработка экспериментальных дифракционных спектров и определение фазового состава анализируемых проб*

Качественный рентгенографический фазовый анализ предшествует количественному анализу и проводится на одной и той же дифрактограмме. Для получения данных о качественном составе сопоставляют полученную аналитическую дифрактограмму с данными из баз данных, при этом сравниваются данные о межплоскостных расстояниях и интенсивности пиков дифрактограммы с эталонными.

После получения рентгенодифракционной картины производится ее расчет, который заключается в определении положения всех рефлексов и соответствующих им величин межплоскостных расстояний d, согласно закону Брэгга–Вульфа. Далее, по специальным справочным пособиям [3], [4] и др., или в полуавтоматическом режиме по рентгенографическим базам данных типа ICDD PDF [5], COD [6], МИНКРИСТ [7] производится идентификация рефлексов соответствующим им минералам.

Идентификацию начинают с преобладающей фазы. Для этого на дифрактограмме выделяют самый интенсивный рефлекс. По значению d этого рефлекса, используя определитель, последовательно проводят поиск в сочетании со значениями каждого из d для других рефлексов на дифрактограмме и с учетом их интенсивности. При совпадении значений нескольких d (минимум трех) на дифракционной картине с эталонными, детально сопоставляют значения всех d карточки эталона и дифрактограммы, определяя тем самым преобладающую фазу. Из оставшихся на дифракционной картине рефлексов вновь выбирают наиболее интенсивный и проводят поиск аналогично описанной схеме (интенсивность самого большого из оставшихся рефлексов принимают за 10 единиц, а интенсивность остальных соответственно пересчитывают). Важно понимать, что однозначно идентифицировать минерал можно только по совокупности рефлексов, которые являются для него характеристическими. При этом некоторые рефлексы разных минералов могут накладываться и тем самым осложнять расшифровку рентгеновской дифракционной картины.

Глинистым минералам часто уделяется особое внимание, что обусловлено не только особенностями их строения, но и широким распространением их в природе. Методы диагностики освещены в работах [2], [3] и др.

К ограничениям метода надо относить, наложение диагностических пиков в многофазовом образце, а также неоднозначность при идентификации изоструктурных фаз с разным химическим составом. Для уточнения результатов качественного состава необходимо иметь данные химического состава, полученные другими методами.

*А.8.2. Основной этап*

*А.8.2.1. Расчет содержаний минералов методом полнопрофильного КРДА*

Расчет количественных содержаний фаз в образце происходит на основе данных качественного анализа.

Для некоторых ПО перед началом расчетов необходимо внести параметры дифрактометра, по которым в дальнейшем будет рассчитываться профиль пиков на дифрактограмме. Это необходимо для уменьшения ошибки расчетов. Этими параметрами являются длина волны рентгеновского излучения (материал анода рентгеновской трубки), радиус гониометра, конфигурация щелей, наличие монохроматора и т.д.

В первую очередь в монокристальных базах данных производится поиск подходящих фаз, которые соответствуют параметрам из карточки порошковой базы данных.

Затем задается кривая фона, описывающаяся полиномом n-степени. Для начала целесообразно использовать брать полином 5-й степени. При необходимости степень полинома можно изменять в ту или иную сторону [8]. Для некоторых образцов, имеющих диффузные (чрезмерно широкие) пики (например - от аморфных или плохо кристаллизованных фаз) целесообразно задание фона в ручном режиме. Также уточняются остальные профильные параметры. В общем случае линия фона должна полого понижаться к 5-14 °2Θ и далее оставаться горизонтальной прямой. Отклонения вероятны в случае многократного наложения пиков от различных фаз, наличия аморфной фазы, а также флуоресценции.

После подбора подходящих кристаллических структур и уточнения профильных параметров необходимо произвести уточнение параметров элементарной ячейки каждой из фаз.

Как было отмечено ранее, на форму профилей пиков влияют характеристики прибора, образца и кристаллохимических особенностей фаз. На данный момент существует два принципиально различных подхода к расчету формы профиля пиков:

1. Функции распределения (Гаусса, Лоренца, модифицированная функция Лоренца, «псевдо-Войт», Пирсон-7, Томпсон-Кох-Хастингс (TCH) и др.)

2. Метод фундаментальных параметров (FPA - Fundamental Parameters Approach)

1 – наиболее распространена применима, в то время как 2 позволяет учесть вклад всех инструментальных факторов и проводить более корректную оценку количественного состава, а также средних размеров кристаллитов и, в отдельных случаях – микронапряжений.

При возможности использовать метод FPA следует отдать ему предпочтение, к тому же многие современные программные продукты (SmartLab Studio II, Topas и пр.), поставляемые вместе с дифрактометрами, считывают параметры прибора из метаданных файла с дифрактограммой.

Универсальный алгоритм количественного анализа методом Ритвельда включает следующие шаги:

1. Запустить программу.

2. Загрузить файл с дифрактограммой.

3. Проверить настройки условий съемки и конфигурации прибора.

4. Выбрать необходимые фазы на основе предварительно проведенного качественного анализа.

5. Выполнить уточнение фона.

6. Запустить процедуру уточнения (оптимизации расчетной дифрактограммы).

7. При необходимости добиться меньшего расхождения экспериментальной и расчётной дифрактограмм уточняют:

a. Сдвиг нуля

b. Шкальный фактор

c. Параметры профильной функции (функции распределения, в случае если не используется метод фундаментальных параметров)

d. Средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния) и величину внутрикристаллических микронапряжений (в случае если используется метод фундаментальных параметров.

e. Параметры элементарной ячейки для входящих в состав фаз.

f. При крайне необходимости и уверенности в целесообразности уточняют координаты атомов, изоморфные замещения, температурные поправки.

*А.8.3. Завершающий этап*

*А.8.3.1. Оценка правильности и прецизионности результатов анализа*

Первичную оценку правильности результатов анализа проводят путем анализа разностной кривой, а также на основании рассчитанных значений факторов расходимости («R-факторы»). Расчет R-факторов в большинстве случаев происходит автоматически при уточнении на каждой итерации и служит критерием достижения стабильного конечного результата. Наибольшее распространение получили профильный Rp, профильный-взвешенный Rwр и ожидаемый профильный-взвешенный Rexp факторы:

𝑅𝑝 = ∑𝑖 |𝑦𝑖𝑜−𝑦𝑖𝑐| / ∑𝑖 𝑦𝑖𝑜, (А.4)

𝑅𝑤𝑝 = [∑𝑖 𝑤𝑖 (𝑦𝑖𝑜−𝑦𝑖𝑐)2 / ∑𝑖 𝑤𝑖𝑦𝑖𝑜2]1/2, (А.5)

𝑅𝑒𝑥𝑝 = [𝑁−𝑃+𝐶 ∑𝑖 𝑤𝑖𝑦𝑖𝑜2]1/2, (А.6)

где 𝑦𝑖𝑜 – интенсивность в 𝑖 -й точке измеренная,

𝑦𝑖𝑐 - интенсивность в 𝑖 -й точке рассчитанная,

𝑤𝑖 – весовой множитель, обычно равный *1/σ*𝑖2 (*σ*𝑖 – стандартное отклонение при измерении интенсивности в 𝑖-й точке),

𝑁 – число точек на дифрактограмме,

𝑃 – число уточняемых параметров,

𝐶 – число связанных уточняемых параметров.

Помимо этих характеристик рекомендуется использовать GOF (Goodness Of Fit), которая показывает близость профильно-взвешенной оценки расхождения к максимально достижимой и стремится к *1*.

𝐺𝑂𝐹 = ∑𝑖 𝑤𝑖 (𝑦𝑖𝑜−𝑦𝑖𝑐)2 𝑁−𝑃 = ( 𝑅𝑤𝑝 𝑅𝑒𝑥𝑝)2, (А.7)

**А.9. Контроль качества результатов анализов**

А.9.1. Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории проводится в соответствии МУ НСОММИ № 37, ОСТ 41-08-266-04, ОСТ 41-08-265-04 и предусматривает несколько видов:

− оперативный контроль исполнителем процедуры анализа и приемочный контроль партии рабочих проб (оперативный внутренний лабораторный контроль прецизионности результатов рядовых минералогических анализов);

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

**А.9.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля**

Образцами для контроля точности являются стандартные образцы близкие по составу к анализируемым пробам или аттестованные смеси. При анализе (измерении) образцов для контроля рекомендуется использовать образцы с неопределенностью (погрешностью) аттестации *U(Δатт) < 1/3 σR*.

Алгоритм проведения оперативного контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры *Kк*, равного разности между результатом контрольного определения аттестованной характеристики в образце для контроля - *C* и его аттестованным значением - *Сo*, с нормативом контроля *К*.

Точность контрольного определения – *C* признают удовлетворительной, если:

⏐*Kк*⏐ *≤ К,* где *Kк = C – Сo*

Норматив контроля погрешности (точности) *К* вычисляют по формуле:

*К = U\*0,01\*Со*,

где *U* – относительное значение расширенной неопределенности, соответствующее аттестованному значению массовой доли определяемого элемента в образце для контроля.

Значения *U* приведены в таблице 1. Выбор значения *U* проводят по значениям *Со*.

Точность контрольного определения – *С* признают неудовлетворительными, если *Kк* > *К*.

При невыполнении условия ⏐*Kк*⏐ ≤ *К* эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия, процесс измерения приостанавливают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Оперативный контроль точности проводят с каждой партией проб, а также при смене реактивов, растворов, после длительного перерыва в работе.

**А.9.3. Алгоритм проведения оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности**

Оперативный контроль внутрилабораторной прецизионности проводят с использованием рабочих проб при вариации различных факторов (время, исполнители, оборудование и т.п.) путем сравнения результата контрольной процедуры 𝐷𝑘, равного расхождению двух результатов измерений (первичного - 𝐶*1* и повторного - 𝐶*2*) массовой доли компонента (минерала) в одной и той же пробе с нормативом (пределом) контроля 𝐷 (таблица 2).

Внутрилабораторную прецизионность признают удовлетворительной если:

𝐷𝑘 = |𝐶*1* − 𝐶*2* | ≤ *0,01* ∙ 𝐷 ∙ 𝐶*ср*

Выбор величины 𝐷 проводят по среднеарифметическому значению двух результатов определений (𝐶*1,* 𝐶*2*).

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

Таблица 2 – Значения пределов внутрилабораторной прецизионности

|  |  |
| --- | --- |
| Диапазоны измерений массовой доли компонента (минерала), % | Предел внутрилабораторной прецизионности в относительных единицах (для двух результатов анализа),𝐷 (при Р=0,95), % |
| От 0,50 до 1,50 вкл. | 80 |
| Св. 1,50 до 5,00 вкл. | 69 |
| Св. 5,0 до 10,0 вкл. | 53 |
| Св. 10,0 до 20,0 вкл. | 33 |
| Св. 20,0 до 40,0 вкл. | 22 |
| Св. 40,0 до 70,0 вкл. | 13 |
| Св. 70,0 до 80,0 вкл. | 13 |
| Св. 80,0 до 95,0 вкл. | 12 |

А.9.4. Оперативный внутренний лабораторный контроль прецизионности результатов рядовых минералогических анализов проводится в соответствии с разделом 1 МУ НСОММИ № 37 (приемочный контроль партии). Качество массовых анализов выявляется в процессе постоянно действующего внутрилабораторного контроля прецизионности результатов анализов и его правильности. Число контрольных анализов должно составлять не менее 10 % от каждой партии проб. 9.5. Контроль стабильности результатов анализа Реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и точности) проводить в соответствии с разделом 2 МУ НСОММИ № 37, п.п. 5, 6 ОСТ 41-08-265-04.

А.9.6. Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализация процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют во внутренних документах лаборатории.

**А.10. Оформление результатов анализа**

Результат анализа массовой доли монтмориллонита, %, в отчетах (протоколах) об испытаниях представляют в виде:

*С ± Uс;* либо С*, Uс* при *k=2*, (А.10)

где *С* – результат анализа массовой доли компонента (минерала), %;

*Uс* – расширенная неопределенность результата С (при коэффициенте охвата 2) в абсолютных единицах измерения, %, рассчитывается по формуле:

*Uс = 0,01⋅U⋅С*  (А.11)

Значения *U* приведены в таблице 1. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение расширенной неопределенности. Значения расширенной неопределенности представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр.

**А.11. Рекомендации по выполнению полнопрофильного КРДА**

Последовательность хода анализа и рекомендации к его выполнению кратко сводятся к следующему: 1. Количественный минеральный (фазовый) анализ выполняется на основе результатов предварительной идентификации всех фаз (качественного анализа) на той же дифрактограмме. Для более детальной идентификации, особенно слоистых алюмосиликатов, используют вспомогательные приемы пробоподготовки:

a. Выделение тонкой фракции (<0,05-5 мкм в зависимости от конкретных задач).

b. Приготовление ориентированных препаратов, их обработка (насыщение органическими веществами, прокаливание и пр.) и анализ проводят в соответствии с рекомендациями [2-3] и [10].

2. Проба должна быть однородна, размер частиц должен составлять менее 0,1 мм. Данный размер удовлетворяет условиям съемки большинства дисперсных, осадочных пород, мелко- и скрытокристаллических образований, например эффузивных пород, ввиду того что частицы таковых представляют собой обычно агрегаты или сростки кристаллитов размером 0,01-50 мкм. При анализе крупнокристаллических веществ, особенно содержащих сильнопоглощающие фазы (различные соединения Fe, тяжелых металлов и пр.) требуется измельчение в вибрационной мельнице до размера 10-30 мкм. Условия помола должны обеспечивать гомогенность продукта и нормальное распределение частиц по размеру.

3. Масса навески для приготовления препарата зависит от размеров и формы кюветы, а также плотности частиц и может составлять примерно 0,5-1,5 г. Таким образом масса пробы поступившей на анализ должно составлять примерно 4-6 граммов с учетом резерва на повторные съемки если такая необходимость возникнет. Проба для анализа должна быть воздушно-сухой и храниться при относительной влажности воздуха не более 80 % при (20±5) oС

4. Необходимо устранение условий, благоприятствующих агрегированию или текстурированию анализируемого материала пробы при приготовлении препарата. Таким образом, следует избегать давления на его поверхность.

5. Структурные модели фаз для количественного анализа по методу Ритвельда должны быть максимально близки к реальным структурам фаз, содержащихся в образце с точки зрения химического состава, политипной модификации и т.д.

6. При последовательном уточнении модельной дифрактограммы каждое последующее уточнения за счет изменения уточняемых переменных (параметры профильной функции, параметры элементарной ячейки, фактор текстурирования и пр.) факторы расходимости (R-факторы) должны уменьшаться. Увеличение R-фактора на очередной итерации свидетельствует об ошибочном направлении в стратегии уточнения и таким образом, необходимо возвращаться на предыдущий шаг. Уточнение проводят итеративно до тех пор, пока фактор расходимости не перестанет значимо изменяться при каждой последующей итерации. Соответствие моделированной дифрактограммы экспериментальной дополнительно контролируют по форме разностной кривой.

7. Система менеджмента качества обеспечивает контроль точности (правильности и прецизионности) выполнения анализов. Постоянно проводится внутрилабораторный контроль правильности и прецизионности результатов анализа. При массовых анализах проверке на правильность подлежит не менее 10 % однотипных по минеральному составу партии проб.

8. При содержании минерала в пробе выше 1-2% внутрилабораторная прецизионность результатов анализа, как правило, соответствует IV категории точности [9]. Порог чувствительности метода (при использовании мощных микрофокусных рентгеновских трубок) составляет, как правило, 0, *n* % (в среднем 0,5 %).

**Литература**

1. МР НСОММИ № 161. Количественный минералогический анализ рентгенографическим методом тонкодисперсных полиминеральных руд черных, легирующих и редких металлов, содержащих аморфные фазы М.: ВИМС, 2012. 24 с.

2. Лабораторный практикум по грунтоведению: Учебное пособие, [электронное издание сетевого распространения] Под ред. В.А. Королёва, В.Н. Широкова и В.В. Шаниной. – М.: "КДУ", "Добросвет", 2019. – 240 с.

3. Шлыков В.Г. Рентгеновские исследования грунтов. Учебное пособоие. – М.: Изд-во МГУ, 1991.

4. Рентгенография основных типов породообразующих минералов. Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра. 1983. 359 с

5. Открытая кристаллографическая база данных (Crystallography Open Database): База данных COD – URL: (http://www.crystallography.net/cod/ (дата обращения 22.08.2022).

6. Международный центр дифракционных данных (The International Centre for Diffraction Data, ICDD): База данных ICDD PDF-2 – URL: https://www.icdd.com/ (дата обращения 22.08.2022).

7. Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов, МИНКРИСТ – URL: http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/index.php (дата обращения 22.08.2022).

8. Пущаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М.:ЗАО «Геоинформмарк», 2000, 292 с.

9. OCT 41-08-266-04 Управление качеством минералогических работ. Методики количественного фазового анализа горных пород, руд и техногенных образований. Разработка, аттестация, утверждение.

10. МР НСОММИ № 68. Экспрессный рентгенографический полуколичественный фазовый анализ глинистых минералов. М.: ВИМС, 1991.

11. МУ НСОММИ № 37. Внутренний и внешний лабораторный контроль минералогического анализа. М.: ВИМС, 2021.

**Термины и определения**

*Гониометр* – основное измерительное устройство дифрактометра. Обеспечивает регистрацию интенсивности отраженного пучка в зависимости от угла падения/отражения.

*Фаза* − вещество (минерал, синтетическое химическое соединение) с только ему присущими элементным составом и физическими свойствами.

*Минерал* − физически и химически индивидуализированное, относительно однородное по составу и свойствам (как правило, твердое тело), возникшее как продукт природных физико-химических процессов.

*Образец* − вещество, материал природного и искусственного происхождения, представленный на анализ или для испытания его свойств.

*Проба* − часть вещества, материала, взятая для анализа или испытания его свойств, которая отобрана определенным образом (в регламентированных условиях), имеет привязку и маркировку.

*Многофазовый образец (проба)* − образец (проба), состоящая их нескольких природных (минералов) или искусственных фаз.

*Кристаллическая фаза* − пространственно однородное, равновесное состояние вещества в твердом агрегатном состоянии, характеризуемое определенным элементным составом и кристаллической структурой. При взаимодействии с рентгеновским излучением дает характерную дифракционную картину.

*Кристаллическая структура* − закономерное, повторяющееся трехмерное пространственное распределение атомов, молекул, имеющее определенную симметрию.

*Образец сравнения* − материал/вещество, одно или несколько свойств которого установлены достаточно надежно для использования при валидации измерительной системы.

*ПО* – программное обеспечение

*Стандартный образец* − образец с аттестованными значениями определенных характеристик согласно процедуре, зафиксированными в паспорте стандартного образца.

*Рентгеновская дифракционная картина* − картина дифракции рентгеновского излучения порошком измельченного анализируемого вещества, возникающая в результате взаимодействия с ним рентгеновского излучения; это суперпозиция всех отражений, регистрируемая, как правило, в виде спектра.

*Дифрактограмма* − записанный на электронном или бумажном носителе рентгеновский дифракционный спектр вещества (пробы).

*Рентгенографический фазовый анализ, РФА* − качественный анализ, установление наличия фаз (минеральных фаз) в исследуемом образце, их идентификация.

*Количественный рентгенодифракционный анализ, КРДА –* определение относительных содержаний фаз, которые были установлены и идентифицированы в исследуемом образце.

*Метод внутреннего стандарта* − или метод подмешивания, когда в многофазовый образец вводится определенное количество стандартного образца или образца сравнения для установления относительных содержаний (концентраций) фаз (минеральных фаз).

*Агрегирование* – объединение зерен (кристаллитов) в более крупное образование.

*Текстурирование* − преимущественная ориентация зерен минералов вдоль одного направления; характерно для зерен удлиненной, игольчатой, пластинчатой форм (удлинение >1:2).

*Чувствительность РФА* − минимальное количество фазы в смеси, которому соответствует достаточное для надежного ее определения число линий на рентгенограмме.

*Метод Ритвельда* – метод уточнения кристаллической структуры по данным порошковой рентгеновской дифрактометрии на основе модели кристаллической структуры.

**Приложение Б**

(справочное)

**Подготовка стандартных буферных растворов**

**Б.1 Общие требования**

Используют только химически чистые реактивы. Приготавливают буферные растворы, используя воду не менее 3-й степени чистоты, как установлено в ГОСТ Р 52501(ИСО 3696), и обновляют их не менее раза в месяц.

**Б.2 Раствор кислого фталата калия со значением рН 4,0 (0,05 моль/л)**

Растворяют 10,21 г кислого фталата калия в дистиллированной или деионизированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм и разбавляют до метки. Значение рН этого раствора составляет 4,00 при температуре 20 °С и 4,01 при температуре 25 °С.

**Б.3 Раствор первичного кислого фосфорнокислого калия и вторичного кислого фосфорнокислого натрия со значением рН 6,9 (0,08 моль/л)**

Растворяют 3,9 г первичного кислого фосфорнокислого калия и 3,54 г вторичного кислого фосфорнокислого натрия в дистиллированной или деионизованной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм и разбавляют до метки. Значение рН этого раствора составляет 6,87 при температуре 20 °С и 6,86 при температуре 25 °С.

**Б.4 Раствор тетрабората натрия со значением рН 9,2 (0,01 моль/л)**

Растворяют 3,8 г декагидрата тетрабората натрия (буры) в дистиллированной или деионизованной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм и разбавляют до метки. Значение рН этого раствора составляет 9,23 при температуре 20 °С и 9,18 при температуре 25 °С.

## **Библиография**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| [1] | Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 029/2012 | Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств |
| [2] | Федеральный закон от 27 декабря 2019 г. № 468-ФЗ  | О виноградарстве и виноделии в Российской Федерации |
| [3] | Федеральный закон от 22 ноября 1995 г. № 171-ФЗ | О государственном регулировании производства и оборота этилового спирта, алкогольной и спиртосодержащей продукции и об ограничении потребления (распития) алкогольной продукции |
| [4] | Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 021/2011 | О безопасности пищевой продукции |
| [5] | Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 005/2011 | О безопасности упаковки |
| [6] | Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76-2004 | Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа |
| [7] | Технические условия ТУ 6-09-5357-87 | Калий тартрат 0,5-водный (калий виннокислый) чистый для анализа |
| [8] | Технические условия ТУ 6-09-1926-77 | Трихлоруксусная кислота квалификации "чистый" |
| [9] | Технические условия ТУ 6-09-1678-95 | Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты) |
| [10] | Технические условия ТУ 6-09-2502-77 | Вода осч 27-5 |
| [11] | Технические условия ТУ 6-09-5393-88 | Олово (II) хлорид 2-водное (олово двухлористое), чистый для анализа, чистый |
| [12] | Федеральный закон от 24 июня 1998 г. № 89-ФЗ | Об отходах производства и потребления  |

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

УДК ОКС 67.160.10

Ключевые слова: технологические вспомогательные средства, бентониты, алкогольная продукция, технические требования, методы контроля

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Руководитель разработки

Директор ФГБНУ СКФНЦСВВ Е.А. Егоров

Разработчики:

Зав. НЦ «Виноделие» О.Н. Шелудько

Главный научный сотрудник Н.М. Агеева

Ст. науч. сотр. Л.Э. Чемисова

Исполнительный директор ООО «БИОРОСТ» В.М. Панарин

Рук. проекта «Бентонит в Экологии»

ООО «Компания Бентонит» С.Г. Марьинских

Рук. НИР

ООО «Бентонит Хакасии» А.О. Юданова

1. Можно использовать также анализатор ртути с гидридной приставкой. [↑](#footnote-ref-2)