

МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ
РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

"УТВЕРЖДАЮ"



Заместитель Министра
В.Ф.Костин

14 марта 1996 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
ЦИАНИДОВ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ С ПИРИДИН-БЕНЗИДИНОМ.**

ПНД Ф 14.1:2.53—96

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Москва 1996 г.
(издание 2004 г.)

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Минприроды РФ.

Главный метролог Минприроды РФ

С. В. Маркин

Начальник ГУАК



Г. М. Цветков

Разработчик: ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России – ФГУ «ФЦАМ» (ранее ГУАК Минприроды РФ и ФГУ «ЦЭКА» МПР России).

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 + ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.01.03.027/2004 в МВИ внесены изменения (*Протокол № 1 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ» МПР России от 03.03.2004*).

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб природных и сточных вод для определения в них цианидов при массовой концентрации от 0,05 до 1,0 мг/дм³ фотометрическим методом с применением пиридина и бензидина без разбавления и концентрирования пробы.

Если массовая концентрация цианидов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация цианидов соответствовала регламентированному диапазону.

Если массовая концентрация цианидов в анализируемой пробе ниже минимально определяемой, то допускается концентрирование.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе сульфидов, роданидов, красителей, окислителей, восстановителей и аминов, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.9).

При определении непосредственно в пробе без перегонки вместе с цианидами определяют и роданиды, на содержание которых вносят поправку. При определении цианидов в дистилляте роданиды не мешают.

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации цианидов основан на превращении цианида в бромциан и взаимодействии последнего с пиридином и бензидином с образованием производного глутаконного альдегида красного цвета. Оптическую плотность полученного комплекса измеряют при длине волны $\lambda = 530$ нм.

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ _p , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ _R , %
от 0,05 до 0,10 вкл.	30	11	12
св. 0,10 до 1,0 вкл.	15	5	6

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений, оборудование и материалы

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 530$ нм.

Кювета с толщиной поглощающего слоя 10 мм.
Весы лабораторные, 2 класса точности, ГОСТ 24104.
Сушильный шкаф электрический, ОСТ 16.0.801.397.
рН -метр.
Фильтры обеззоленные, ТУ 6-09-1678
Бумага индикаторная, универсальная, ТУ-6-09-1181.

3.2. Посуда

Стаканчики для взвешивания СВ, ГОСТ 25336.
Пробирки П-1-10-0,1 ХС, ГОСТ 1770.
Колбы мерные, наливные 2-50-2;
2-100-2;
2-200-2;
2-500-2;
2-1000-2, ГОСТ 1770.

Пипетки 4(5)-2-1;
4(5)-2-2;
6(7)-2-5;
6(7)-2-10;
3-2-5;
3-2-10;
3-2-25;
3-2-50, ГОСТ 29227^а.

Бюретка 6-2-2
1-2-25-0,1, ГОСТ 29251^а.

Цилиндры мерные 2-100 2-250 4-100, ГОСТ 1770.

Колбы конические КН -2-100-34, ГОСТ 25336.

Воронки стеклянные для фильтрования, ГОСТ 25336.

Бутыли из стекла или полиэтилена с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500-1000 см³ для отбора и хранения проб и реактивов.

100817

3.3. Реактивы

Аммиак водный, ГОСТ 3760.
Бензидин солянокислый, ТУ 6-09-4222-76.
Бензидин (основание), ТУ 6-09-4221-76.
Бром, ГОСТ 4109.
Гидразин солянокислый, ГОСТ 20159.
или сернокислый, ГОСТ 5841 или
мышьяк окись, ТУ 6-09-20-39.
Калия гидроокись, ТУ 6-09-50-2322.
Калий двухромовокислый, ГОСТ 4220.
Кислота серная, ГОСТ 4204.
Кислота соляная, ГОСТ 3118.
Натрия гидроокись, ГОСТ 4328.
Натрий хлористый, ГОСТ 4233.
Натрий сернистокислый (сульфит натрия), ГОСТ 195.
Магний хлористый, 6-водный, ГОСТ 4209.
Метиловый оранжевый (индикатор), ГОСТ 10816.
Пиридин, ГОСТ 13647.
Ртуть хлористая, ГОСТ 3203.
Свинец (II) углекислый (карбонат свинца), ГОСТ 10275.
Серебро азотнокислое, ГОСТ 1277.
Цианид калия KCN (**Сильный яд!**) МРТУ 6-09-3799 или
роданид калия, ГОСТ 4139.
Цинк уксуснокислый 2-водный, ГОСТ 5823.
Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Все реактивы должны быть квалификации х.ч. или ч.д.а.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического и спектрофотометрического анализов, изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

температура окружающего воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;

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

относительная влажность (80 ± 5) %;

напряжение сети (220 ± 10) В;

частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб"⁹.

7.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутыли для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, обрабатывают хромовой смесью, тщательно промывают водопроводной, затем 3-4 раза дистиллированной водой.

7.2. Пробы воды (объем не менее 100 см³) отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

7.3. Определение цианидов необходимо проводить вскоре после отбора проб, поскольку большинство цианидов неустойчиво.

7.4. Если проба не будет проанализирована в день отбора, то ее консервируют добавлением едкого натра или едкого кали (на 1 дм³ воды ~ 1г NaOH, pH>11). Консервированная проба может храниться не более 2 суток при температуре (3-4)°С.

7.5. Проба воды не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света. Для доставки в лабораторию сосуды с пробами упаковывают в тару, обеспечивающую сохранность и предохраняющую от резких перепадов температуры. При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывают:

- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка прибора к работе

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

8.2. Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1. Насыщенная бромная вода.

100 см³ дистиллированной воды насыщают ~ 15-20 см³ брома. Смесь перемешивают, добавляют по каплям ещё брома, до появления на дне склянке избыточной капли брома. Хранят в склянке из темного стекла и в темноте.

8.2.2. Едкий натр, водный раствор.

Растворяют 4 г NaOH в небольшом объеме дистиллированной воды и затем доводят объем до 1 дм³.

8.2.3. Хлорид ртути (II), приблизительно 7%-ный водный раствор.

Растворяют 35 г хлористой ртути (**осторожно яд!**) в 500 см³ дистиллированной воды.

8.2.4. Хлорид магния, приблизительно 33%-ный водный раствор.

Растворяют 50 г хлористого магния (6-водного) в 100 см³ дистиллированной воды.

8.2.5. Мышьяковистая кислота, 2%-ный водный раствор.

К 100 см³ дистиллированной воды прибавляют 2 г окиси мышьяка (**сильный яд!**) и кипятят (в вытяжном шкафу) с обратным холодильником до растворения.

8.2.6. Гидразин солянокислый или сернокислый, 0,5%-ный раствор.

0,5 г хлорида или сульфата гидразина растворяют в 100 см³ дистиллированной воды.

8.2.7. Пиридиновый реактив.

Смешивают 60 см³ чистого пиридина (темп. кип. 114°C) с 40 см³ дистиллированной воды и 10 см³ концентрированной соляной кислоты.

8.2.8. Бензидин солянокислый, 5%-ный раствор.

5 г солянокислого бензидина растворяют в 100 см³ раствора разбавленной (2:98) соляной кислоты. Вместо солянокислого бензидина можно взять 4,1 г бензидина (основание) и растворить в 100 см³ раствора разбавленной (5:95) соляной кислоты.

8.2.9. Метиловый оранжевый, 0,05%-ный раствор.

Растворяют 0,05 г натриевой соли метилового оранжевого в 100 см³ горячей дистиллированной воды и после охлаждения фильтруют.

8.2.10. Азотнокислое серебро, водный раствор.

3,3975 г азотнокислого серебра растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 1 дм³ до метки водой. Раствор хранят в склянке темного цвета.

Для установления поправки к титру раствора азотнокислого серебра пользуются раствором хлористого натрия (п.8.2.11). В коническую колбу вместимостью 100 см³ помещают 15 см³ точного раствора хлористого натрия и приливают мензуркой дистиллированную воду до общего объема 50 см³. Прибавляют 0,5 см³ раствора бихромата калия и титруют раствором азотнокислого серебра до перехода окраски. Определение повторяют; средняя величина берется за результат. Поправка к титру раствора вычисляется по формуле:

$$N = 0,02 \frac{a}{b},$$

где: а - количество миллилитров раствора хлористого натрия, применявшегося для определения нормальности раствора азотнокислого серебра;

0,02 - нормальность раствора хлористого натрия;

б - количество миллилитров раствора азотнокислого серебра, затраченное при титровании (после того, как из него вычтено количество миллилитров этого раствора на вызов окрашивания).

8.2.11. Хлористый натрий, водный раствор.

1,1688 г хлористого натрия растворяют в дистиллированной воде, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят до метки водой.

8.2.12. Аммиак, водный раствор.

Концентрированный (25%-ный) раствор аммиака разбавляют дистиллированной водой в два раза.

8.2.13. Раствор бихромата калия с ацетатом цинка.

В дистиллированной воде растворяют 50 г ацетата цинка и 2,5 г бихромата калия. Объем раствора доводят до 500 см³ водой.

8.2.14. Соляная кислота, водный раствор.

8,3 см³ концентрированной соляной кислоты разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 дм³.

8.2.15. Раствор цианида калия. [*] Основной.

Растворяют 0,2 г КОН и 0,25 г цианида калия в 100 см³ дистиллированной воды. (Осторожно! Цианид калия - сильный яд! Следует избегать соприкосновения или вдыхания паров раствора!)

1 см³ этого раствора содержит 1 мг CN⁻.

[*] Цианид калия может быть заменен роданидом калия в эквивалентном количестве.

Точный титр основного раствора цианида калия устанавливают титрованием раствором нитрата серебра следующим образом:

10 см³ основного раствора помещают в коническую колбу емкостью 100 см³, приливают 40 см³ дистиллированной воды, 0,5 см³ раствора аммиака (п. 8.2.12.) и добавляют несколько кристаллов йодистого калия. Содержимое колбы перемешивают и титруют раствором нитрата серебра до появления не исчезающей мути йодида серебра.

Концентрацию раствора вычисляют по формуле:

$$N = \frac{V * 0,02 * 2 * 260 * 1000}{10} \text{ мг CN}^-/\text{дм}^3$$

где V - количество раствора азотнокислого серебра, пошедшее на титрование 10 см³ раствора KCN⁻, см³;

0,02 - нормальность раствора азотнокислого серебра;

26,0 - эквивалентная масса CN⁻.

Титр раствора проверяют каждую неделю, т.к. концентрация его постепенно уменьшается.

8.2.16. Раствор цианида калия. Рабочий.

Раствор готовят непосредственно перед анализом разбавлением основного раствора раствором едкого натра (1г NaOH в 1дм³ воды) так, чтобы он содержал 1 мкг CN⁻ в 1 см³.

8.2.17. Хлористый натрий, водный раствор.

Растворяют 5,844 г хлорида натрия, высушенного при 105°C, в дистиллированной воде и разбавляют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ до метки дистиллированной водой.

8.2.18. Нитрат серебра, водный раствор.

16,987 г азотнокислого серебра растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 1 дм³ до метки водой. Раствор хранят в склянке темного цвета.

8.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки определяемого компонента с концентрациями 0,05-1,0 мг/дм³. Условия анализа, его проведение должны соответствовать описанным в пунктах 6 и 10.

Состав и количество образцов для построения градуировочного графика приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5%.

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки при анализе цианидов

№ п/п	Содержание цианидов, мкг в 2 см ³ раствора	Объем рабочего раствора, см ³	Объем дистиллированной воды, см ³
1	0,00	0,00	2,00
2	0,10	0,10	1,90
3	0,15	0,15	1,85
4	0,25	0,25	1,75
5	0,50	0,50	1,50
6	0,75	0,75	1,25
7	1,00	1,00	1,00
8	1,50	1,50	0,50
9	2,00	2,00	0,00

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

Строят градуировочный график в координатах оптическая плотность - концентрация цианидов (в мкг в 2 см³ раствора).

8.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене партии реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

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

$$| X - C | \leq 1,96\sigma_{R_n},$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации цианидов в образце для градуировки, мг/дм³;

C – аттестованное значение массовой концентрации цианидов в образце для градуировки, мг/дм³;

σ_{R_n} – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_n} = 0,84 \sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

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

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

9. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

9.1. Определению мешают сульфаты, образующие с бензидином слаборастворимый сульфат. Удаляют сульфаты осаждением их хлоридом бария (0,2 г на 100 см³ пробы). Осадок сернокислого бария отделяют фильтрованием через бумажный фильтр "сивая лента", первые 25 см³ фильтрата отбрасывают, а остальную часть используют для анализа.

9.2. Определению мешает хлорциан, который может находиться в очищенной сточной воде, если вода очищалась хлорной известью или гипохлоритом натрия при pH=9. В этих случаях пробу еще до начала отгонки сильно подщелачивают и выдерживают некоторое время в закрытом сосуде.

9.3. Определению мешают также роданиды, образующие с бромом бромциан. В присутствии роданидов определяют сумму цианидов и роданидов, затем определяют роданиды после удаления цианидов отгонкой. Содержание цианидов находят по разности результатов этих определений.

К другим мешающим примесям относятся окислители, восстановители, амины, окрашенные вещества, сульфиды.

9.4. Сульфиды удаляют добавлением порошка карбоната свинца с предварительным подщелачиванием пробы до pH = 11. Осажденный сульфид свинца отфильтровывают, промывают, смывную воду добавляют к фильтрату и берут аликвотную часть для анализа.

9.5. Окислители удаляют обработкой проб воды 1%-ным раствором сульфита натрия до появления отрицательной реакции на иодкрахмальную бумагу.

9.6. Предварительной отгонкой достигается устранение или уменьшение количества примесей и концентрирование цианидов. В процессе отгонки цианиды переходят в летучую синильную кислоту с поглощением последней едкой щелочью.

Возможны два варианта отгонки: А) с добавлением реактивов, удерживающих все нетоксичные цианиды и превращающих токсичные цианиды в отгоняемую синильную кислоту; В) с добавлением реактивов, разлагающих все цианиды, в том числе и наиболее устойчивые комплексные цианиды, с выделением синильной кислоты. При этом в первом случае определяются только токсичные цианиды, во втором – общее содержание цианидов.

А) Перегонка "токсичных" цианидов

В плоскодонную коническую колбу помещают 100 см³ пробы, добавляют 2 капли раствора метилового оранжевого и титруют раствором соляной кислоты (по п. 8.2.14) до перехода окраски из желтой в красную. Записывают объем израсходованной на титрование кислоты.

Затем 250 см³ пробы помещают в перегонную колбу вместимостью 500 см³. (проба должна содержать не более 25 мг/дм³ всех цианид-ионов, включая циангруппы гексацианоферратов, иначе берут меньший объем и разбавляют до 250 см³ дистиллированной водой), добавляют 10 см³ смеси бихромата калия и ацетата цинка (если при этом выпадает осадок гидроокиси цинка, на него не следует обращать внимание). Приливают раствор соляной кислоты (по п.8.2.14) в объеме, необходимом для нейтрализации пробы (руководствуясь результатом, полученным при титровании 100 см³ пробы), перемешивают и добавляют избыток соляной кислоты. Осадок гидроокиси цинка должен раствориться в избытке кислоты и раствор в колбе станет прозрачным. При высоком содержании гексацианоферратов может остаться белая или коричневая муть (осадок гексацианоферратов цинка), которая иногда выделяется только при последующем нагревании. рН раствора в колбе должна быть в пределах 5,2-5,5. Колбу для отгонки соединяют с обратным холодильником. В поглотительные сосуды наливают по 10 см³ раствора едкого натра (по п. 8.2.2), собирают установку для перегонки.

Перегонку начинают через 5 минут после добавления в перегонную колбу соляной кислоты. В процессе перегонки через всю систему пропускают воздух с такой скоростью, чтобы через жидкость в колбе проходил один пузырек воздуха в 1 с. В течение 30-40 минут перегоняется около 85 см³ жидкости, после этого нагревание прекращают, но воздух еще некоторое время пропускают через всю систему.

Затем поглотительные сосуды отсоединяют и содержимое количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, подводящие трубки промывают дистиллированной водой и промывные воды сливают в ту же колбу, доводя ее объем до метки. 2 см³ полученного отгона нейтрализуют раствором соляной кислоты (по п. 8.2.14) и определяют в них цианиды как указано в п.10.

В) Перегонка всех цианидов

Перегонку ведут в присутствии солей магния и ртути. В два поглотительных сосуда наливают по 50 см³ раствора едкого натра (по п. 8.2.2). В перегонную колбу помещают несколько стеклянных шариков и наливают 250-500 см³ пробы, содержащей не более 500 мг CN⁻, или меньший объем, который доводят дистиллированной водой до половины вместимости колбы. Собирают прибор для перегонки и устанавливают такое разрежение, чтобы через жидкость в колбе проходили один-два пузырька воздуха в 1 с. Затем вводят в перегонную колбу через воронку 20 см³ хлорида ртути (по п. 8.2.3) и 10 см³ хлорида магния (по п. 8.2.4), воронку ополаскивают небольшим количеством дистиллированной воды и в течение трех минут продувают для перемешивания пробы. Затем медленно вводят через воронку серную кислоту (5 см³ на каждые 100 см³ перегоняемой смеси) и снова осторожно промывают воронку дистиллированной водой. После перемешивания жидкости перегонную колбу нагревают и кипятят с обратным холодильником в течение 1 ч. Периодически проверяют скорость пропускания воздуха. Через час нагревание прекращают, но воздух через систему пропускают еще в течение 15 минут для охлаждения. Отсоединяют поглотительные сосуды, промывают подводящие трубки дистиллированной водой и содержимое поглотительных сосудов количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводя объем жидкости водой до метки (при наличии трудно расщепляемых комплексных цианидов, как, например, комплексного цианида кобальта, вносят в поглотительные сосуды по 50 см³ раствора едкого натра (по п. 8.2.2) и продолжают перегонку еще 1 ч; в некоторых случаях полное разложение комплексного цианида кобальта достигается лишь через 24 ч).

Если проба содержит менее 0,1 мг цианидов в 1 дм³, ее не разбавляют и цианиды определяют в растворе, полученном при объединении жидкостей из обоих поглотительных сосудов.

Далее поступают, как описано в п.10.

При анализе сильно загрязненных органическими веществами сточных вод рекомендуется следующая предварительная обработка пробы

Анализируемую воду фильтруют, отбирают 200 см³ или более фильтрата (в зависимости от предполагаемого содержания CN⁻), прибавляют 5 см³ раствора хлорида натрия (по п. 8.2.17) и 20 см³ раствора нитрата серебра (по п. 8.2.18). Если анализируемая вода содержит достаточное количество хлоридов, то хлорид натрия не добавляют, а раствор нитрата серебра приливают до полного выпадения в осадок всех анионов, осаждаемых ионами серебра. (*)

Раствор с осадком нагревают до кипения, охлаждают до комнатной температуры и фильтруют. Осадок тщательно промывают водой, к которой добавляют несколько капель раствора нитрата серебра (по п. 8.2.18). Промытый осадок вместе с фильтром помещают в колбу для перегонки, к содержимому колбы приливают 200 см³ дистиллированной воды и 5 см³ серной кислоты ($d=1,84 \text{ г/см}^3$) и далее продолжают, как указано в п. 9.6 вариант В.

() При анализе сильнощелочных вод выпадает чрезмерно большое количество оксида серебра. В этом случае, когда после осаждения хлорида серебра начинается выделение черного осадка оксида серебра, раствор следует слегка подкислить и, добавив несколько капель раствора нитрата серебра, убедиться, что дальнейшее осаждение прекратилось.*

10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. Определение цианидов в отсутствие роданидов

В градуированную плоскодонную пробирку вместимостью 10 см³, снабженную притертой пробкой, вносят 2 см³ предварительно нейтрализованного раствором соляной кислоты (по п. 8.2.14) отгона (или предварительно нейтрализованной анализируемой пробы). Объем кислоты определяют титрованием 2 см³ пробы по метиловому оранжевому. Содержание CN⁻ в этом объеме пробы должно быть в пределах от 0,05 до 2,0 мкг. При более высоком содержании CN⁻ пробу предварительно разбавляют. Прибавляют 0,2 см³ бромной воды (по п. 8.2.1) и перемешивают.

Избыток брома удаляют, добавляя 0,3 см³ раствора мышьяковистой кислоты (по п. 8.2.5) или по каплям раствор соли гидразина (по п. 8.2.6) до исчезновения окраски брома. Содержимое пробирки хорошо перемешивают и через 2-3 минуты приливают смесь 3 см³ пиридинового реактива (по п. 8.2.7) с 0,6 см³ бензидаина (по п. 8.2.8), вновь перемешивают раствор и через 15-20 минут измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 530 нм, в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см³. Одновременно проводят холостой опыт с 2 см³ дистиллированной воды и со всеми реактивами. Окраска раствора устойчива в течение 30 минут. Содержание цианидов в пробе определяют по градуировочному графику.

10.2. Определение цианидов в присутствии роданидов

В две градуировочные пробирки наливают по 2 см³ исследуемой воды. Одну из них, в которой определяют сумму цианидов и роданидов, обрабатывают, так, как указано в п.10.1.

Пробу в другой пробирке подкисляют раствором соляной кислоты (по п. 8.2.14), предварительно определив необходимое количество кислоты титрованием пробы 0,1 н. HCl по метиловому оранжевому, добавляя избыток кислоты (1 капля). Пробирку с подкисленной пробой помещают в кипящую воду на 30 минут для удаления цианидов. Роданиды в этих условиях остаются в растворе. Пробу в пробирке охлаждают, доводят ее объем дистиллированной водой до 2 см³ и проводят определение, как указано в п. 10.1.

Для определения роданидов пользуются тем же градуировочным графиком, что и для цианидов, при этом нет необходимости пересчета CN⁻ - CNS⁻. Содержание цианидов в пробе рассчитывают по разности между результатами определения, полученных в 1-ой и 2-ой пробирках.

11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание цианидов X (мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C}{V} * 1000,$$

где C - концентрация цианидов, найденная по градуировочному графику, мг;

V - объем, взятый для анализа, см³.

За результат анализа X_{cp} принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r \cdot (X_1 + X_2)/200 \quad (1)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значения предела повторяемости при вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результа- тами параллельных определений), г, %
от 0,05 до 0,10 вкл.	31
св. 0,10 до 1,0 вкл.	14

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

Таблица 4

Значения предела воспроизводимости при вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , %
от 0,05 до 0,10 вкл.	34
св. 0,10 до 1,0 вкл.	17

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

12.1. Результат анализа X_{cp} в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{cp} \pm \Delta$, $P=0,95$,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_{cp}$. Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X_{cp} \pm \Delta_n$, $P=0,95$, при условии $\Delta_n < \Delta$,

где: X_{cp} - результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_n$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Примечание. При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;

- способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12.2. В том случае, если массовая концентрация цианидов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация цианидов соответствовала регламентированному диапазону.

Результат анализа X_{cp} в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{cp} \pm \Delta'$, $P=0,95$,

где $\pm \Delta'$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину погрешности взятия аликвоты.

12.3. Если массовая концентрация цианидов в анализируемой пробе ниже минимально определяемой по методике концентрации, то допускается концентрирование. В этом случае одновременно с анализируемой пробой ведут анализ аттестованного раствора с содержанием цианидов соответствующим содержанию их в исходной рабочей пробе. Результат анализа исходной рабочей пробы признают удовлетворительным, если выполняется следующее условие:

$$|X - C| < K,$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации цианидов в образце для контроля (стандартном растворе);

C - аттестованное значение массовой концентрации цианидов в образце для контроля (стандартном растворе);

K – норматив оперативного контроля процедуры анализа.

$$K = \Delta''$$

Δ'' - значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину концентрирования пробы.

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

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

13.1. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = \left| X'_{cp} - X_{cp} - C_d \right|$$

где X'_{cp} – результат анализа массовой концентрации цианидов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11.

X_{cp} – результат анализа массовой концентрации цианидов в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{л, X'_{cp}}^2 + \Delta_{л, X_{cp}}^2},$$

где $\Delta_{л, X'_{cp}}$, $\Delta_{л, X_{cp}}$ – значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации цианидов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = | C_{cp} - C |$$

где C_{cp} – результат анализа массовой концентрации циннидов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_n,$$

где $\pm \Delta_n$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

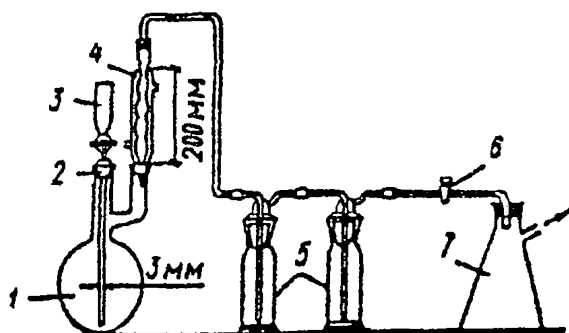
$$K_n \leq K \quad (3)$$

При невыполнении условия (3) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (3) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение (обязательное)

Прибор для отгонки цианидов состоит из перегонной колбы Клайзе-на вместимостью от 500 до 1000 см³ со шлифом, притертой насадкой с воронкой и капилляром (внутреннее сечение 3 мм),ходящим до дна колбы, обратного холодильника со шлифом длиной 200 мм, двух поглотительных сосудов вместимостью 100 см³ (промывалки) и колбы Бунзена, соединенной с вакуум-насосом.



к вакуум-наосу

Прибор для перегонки цианидов.

1 - колба, V = 500 мл; 2 - пробка; 3 - капельная воронка с краном; 4 - холодильник; 5 - поглотительные сосуды, V = 100—150 мл; 6 - винтовой зажим; 7 - колба Бунзена, V = 500 мл.

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ**

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

620219, Екатеринбург,
ГСП-824,
ул. Красноармейская, 4, п.б. 224

Факс: (3432) 502-117
Телефон: (3432) 502-295
E-mail: panevn@umim.ru

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

Dept. 224, 4, Krasnoarmeykaya Str.,
620219, GSP-824, Ekaterinburg,
Russia

Fax: (3432) 502-117
Phone: (3432) 502-295
E-mail: panevn@umim.ru

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.027 / 2004
CERTIFICATE**

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации цианидов в природных и сточных водах фотометрическим методом с тиридин-бензидином*,

разработанная *ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва)*,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений*.

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

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ _n , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ _R , %
от 0.05 до 0.10 вкл.	30	11	12
св. 0.10 до 1.0 вкл.	15	5	6

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0.05 до 0.10 вкл.	31	34
св. 0.10 до 1.0 вкл.	14	17

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства 02.02.2004 г.



Зам. директора по научной работе

обровинский