ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



А.Б. Сучков
2013 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИАНИДОВ ТОКСИЧНЫХ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ, ПИТЬЕВЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА АНАЛИЗАТОРЕ ЖИДКОСТИ «ФЛЮОРАТ-02»

ПНД Ф 14.1:2:4.146-99

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1999 г.
(Издание 2013 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»)

Настоящие издание действует до выхода нового издания

Заместитель директора С.А. Хаҳалин

Разработчик:
ООО «Люмэкс-маркетинг»
Адрес: 195220, Санкт-Петербург, ул. Обручевых, дом 1, литер Б

Почтовый адрес: BOX 1234, Санкт-Петербург, 190900
Телефон/факс: (812)335-03-36

Электронная почта: lumex@lumex.ru
Веб-сайт: gost.e-ecolog.ru

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации цианидов токсичных (далее цианидов) в пробах природной, питьевой и сточной воды фотометрическим методом с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02».

Диапазон измеряемых значений массовой концентрации цианидов от 0,01 до 0,4 мг/дм^3 без разбавления пробы .

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

Мешающие факторы устраняются в процессе подготовки проб.

Гексацианоферраты (II) и (III) данным методом не определяются.

2 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений - расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в табл.1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

Таблица 1 - Значения расширенной относительной неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Расширенная относительная неопределенность измерений при коэффициенте охвата k =2, $U_{отн}$, %
Метод без отгонки циановодорода (см. раздел 4)	
От 0,01 до 0,05 включит.	30
Свыше 0,05 до 0,1 включит.	20
Свыше 0,1 до 0,4 включит.	12

Продолжение таблицы 1

Диапазон измерений, мг/дм^3	Расширенная относительная неопределенность измерений при коэффициенте охвата k =2, $U_{отн}$, %
Метод с отгонкой циановодорода (см. раздел 4)	
От 0,01 до 0,05 включит.	34
Свыше 0,05 до 0,1 включит.	24
Свыше 0,1 до 0,4 включит.	16

3 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, РЕАКТИВАМ И МАТЕРИАЛАМ

При выполнении измерений массовой концентрации цианидов применяют следующие средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства, материалы и растворы.

3.1 Средства измерений и стандартные образцы

Анализатор жидкости «Флюорат-02» (модификации «Флюорат-02-2М», «Флюорат-02-3М» по ТУ 4215-001-45549798-2008[1]) или анализатор жидкости люминесцентно-фотометрический «Флюорат-02» (модификации «Флюорат-02-4М», «Флюорат-02-5М» по ТУ 4215-350-45549798-2013)

Весы лабораторные специального класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 220 г — ГОСТ Р 53228-2008

Термометр стеклянный лабораторный (диапазон измерений от 0°С до 100°С, цена деления 1°С) любого типа по ГОСТ 28498-90

Колбы мерные 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-250-2, 2-500-2 — ГОСТ 1770 – 74

Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3 — ГОСТ 29227-91

[1] До 01.12.2008 - ТУ 4321-001-20506233-94.

Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 100 $см^3$	ГОСТ 1770-74
Государственный стандартный образец состава раствора роданид-ионов (массовая концентрация 1 $мг/см^3$, погрешность не более ± 1 %)	ГСО 7618 – 99

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки. Допускается использование средств измерений и стандартных образцов с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками.

(Измененная редакция, изм. № 2)

3.2 Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Хлорамин Б или. Т, имп.	
Барбитуровая кислота, х.ч.	ТУ 6-09-512-75
Пиридин, ч.д.а.	ГОСТ 13647-78
Натрия гидроокись, х.ч.	ГОСТ 4328-77
Уксусная кислота, х.ч.	ГОСТ 61-75
Цинк уксуснокислый, ч.д.а.	ГОСТ 5823-78
Калий дихромат, х.ч.	ГОСТ 4220-75
Серебро азотнокислое, х.ч.	ГОСТ 1277-75
Калий цианид[1], х.ч.	ТУ 6-09-3799
Кислота серная, х.ч. или ч.д.а.	ГОСТ 4204-77
Свинец (II) углекислый (карбонат свинца), ч.д.а.	ГОСТ 10275-74
Натрий хлористый, х.ч.	ГОСТ 4233-77
Ацетон, ч.д.а.	ГОСТ 2603-79

Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативно-

[1] Используют при отсутствии стандартного образца состава раствора роданид-ионов, а также для контроля точности измерений.

технической документации, в том числе импортных.

3.3 Вспомогательные устройства и материалы

Установка для перегонки проб (Приложение Б, рис.Б.1)

Насос лабораторный мембранно-вакуумный или водоструйный по ГОСТ 25336-82

Фильтры обеззоленные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678-95
Воронка лабораторная	ГОСТ 25336-82
Стаканы лабораторные термостойкие вместимостью 100, 150, 500 $см^3$	ГОСТ 25336-82
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181-89
Электроплитка бытовая	ГОСТ 14919–83

Баня водяная любого типа

Порядок подготовки стеклянной посуды для проведения анализа изложен в Приложении В.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерений массовой концентрации цианидов основан на их окислении хлорамином Б до хлорциана с последующим образованием красителя при взаимодействии со смешанным реагентом пиридин - барбитуровая кислота. По данной реакции цианиды определяются совместно с роданидами, поэтому для проведения градуировки анализатора могут быть использованы как растворы цианид-ионов, так и растворы роданид-ионов. Для их раздельного определения требуется отгонка цианистого водорода.

Массовую концентрацию цианидов измеряют фотометрическим методом с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02».

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений массовой концентрации цианида необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования

электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019-2009, а также требования, изложенные в технической документации на анализатор жидкости «Флюорат-02».

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

В лаборатории должна быть разработана и в установленном порядке введена в действие инструкция по охране труда при работе с цианидами и летучим цианистым водородом.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и показавшего удовлетворительные результаты при выполнении процедур контроля качества результатов измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха 20±5°С;
- атмосферное давление 84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);
- влажность воздуха не более 80% при температуре 25°С;
- напряжение в сети от 198 до 242 В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: отбор и подготовка пробы, приготовление

вспомогательных и градуировочных растворов, градуировка анализатора жидкости «Флюорат-02».

8.1 Отбор и подготовка проб

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592-2000, отбор проб питьевой воды производится по ГОСТ Р 51593-2000[1], из источников водоснабжения - по ГОСТ 17.1.5.05-85, сточных вод согласно ПНД Ф 12.15.1-08. Объем отбираемой пробы составляет не менее 100 $см^3$. **(Измененная редакция, изм. № 2)**

Сразу после отбора к 100 $см^3$ пробы добавляют 2 $см^3$ раствора гидроксида натрия по 8.2.2. Если проба содержит сульфид-ионы (1 $мг/дм^3$ и более), то после добавления раствора гидроксида натрия в пробу добавляют 1 г карбоната свинца.

Анализ пробы необходимо выполнить в течение 24 ч с момента отбора пробы.

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Раствор уксусной кислоты молярной концентрации 1,0 моль/$дм^3$

В мерную колбу 500 $см^3$, содержащую 200-250 $см^3$ дистиллированной воды, помещают 30 $см^3$ концентрированной уксусной кислоты, перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения не ограничен.

8.2.2 Раствор гидроксида натрия, молярная концентрация 1,0 моль/$дм^3$

10 г гидроксида натрия помещают в стакан и растворяют в 100-150 $см^3$ дистиллированной воды, по окончании растворения содержимое переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Раствор хранят в полиэтиленовой бутыли. Срок хранения - 3 месяца.

[1] С 15.02.2015 в Российской Федерации вместо ГОСТ Р 51592-2000 и ГОСТ Р 51593-2000 действуют ГОСТ 31861-2012 и ГОСТ 31862-2012 соответственно.

(Введено впервые, изм. № 2)

8.2.3 Раствор гидроксида натрия, молярная концентрация 0,1 моль/дм^3

25 см^3 раствора гидроксида натрия по 8.2.2 помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают

Раствор хранят в полиэтиленовой бутыли. Срок хранения - 3 месяца.

8.2.4 Хлорамин Б, раствор в воде с массовой долей 1%

1 г хлорамина Б растворяют в 99 см^3 дистиллированной воды. При наличии нерастворимого осадка раствор фильтруют через бумажный фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата.

(Измененная редакция, изм. № 1)

Срок хранения раствора 5 дней в холодильнике.

8.2.5 Смешанный реактив пиридин - барбитуровая кислота

1,5 г барбитуровой кислоты растворяют в 15 см^3 дистиллированной воды, нагревая в термостойком стакане на электроплитке (не доводя до кипения). После растворения горячий раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3, добавляют 7,5 см^3 пиридина и перемешивают. Затем охлаждают до комнатной температуры, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения раствора в темном месте - 1 сутки, в холодильнике - 1 неделя.

8.2.6 Раствор ацетата цинка, содержащий дихромат калия

0,2 г уксуснокислого цинка растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 100 см^3 до метки дистиллированной водой.

Затем 0,5 г дихромата калия растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 1 см^3 раствора уксуснокислого цинка и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 100 см^3 до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора не ограничен.

8.2.7 Раствор серной кислоты, объемная доля 50 %

Раствор готовят смешением равных объемов концентрированной серной кислоты и дистиллированной воды. Во избежание несчастных случаев кислоту медленно, при внешнем охлаждении, приливают к дистиллированной воде, находящейся в термостойком химическом стакане или конической колбе.

Срок хранения раствора не ограничен.

8.2.8 Раствор азотнокислого серебра молярной концентрации 0,05 моль/дм^3

0,85 г азотнокислого серебра растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 100 см^3 до метки дистиллированной водой. При необходимости раствор фильтруют.

Раствор хранят в склянке темного цвета. Срок хранения раствора 1 месяц.

(Измененная редакция, изм. № 2)

8.2.9 Водный раствор хлорида натрия

Растворяют 0,5 г хлорида натрия в 100 см^3 дистиллированной воды.

Срок хранения раствора не ограничен.

8.2.10 Раствор роданид-ионов, массовая концентрация 100 мг/дм^3

5 см^3 ГСО состава раствора роданид-ионов (массовая концентрация 1 мг/см^3) помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения раствора 1 месяц.

8.2.11 Раствор роданид-ионов, массовая концентрация 2 мг/дм^3

2 см^3 раствора роданид-ионов по 8.2.10 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и разбавляют до метки дистиллированной водой. Раствор используют в день приготовления.

8.3 Приготовление градуировочных растворов

В этом разделе описана процедура приготовления растворов с использованием растворов роданид-ионов. Процедура приготовления градуировочных растворов с использованием цианида калия приведена в Приложении Г.

(Измененная редакция, изм. № 1)

В две мерные колбы вместимостью 25 $см^3$ помещают по 10 $см^3$ раствора гидроксида натрия по 8.2.3. В первую колбу вносят 5 $см^3$ дистиллированной воды, во вторую – 5 $см^3$ раствора роданид-ионов массовой концентрации 2,0 $мг/дм^3$ по 8.2.11, что соответствует 10 мкг роданид-ионов. В каждую колбу приливают по 2 $см^3$ раствора уксусной кислоты по 8.2.1, сразу же закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Затем в каждую колбу прибавляют по 1 $см^3$ раствора хлорамина Б по 8.2.4, закрывают пробкой, перемешивают и выдерживают в течение 3 мин. После этого приливают по 2 $см^3$ раствора смешанного реактива, приготовленного по 8.2.5, разбавляют до метки дистиллированной водой, перемешивают, закрывают пробкой, выдерживают 10 минут и приступают к измерениям.

(Измененная редакция, изм. № 2)

8.4 Градуировка анализатора

Устанавливают в канале возбуждения светофильтр № 20 и сменное кюветное отделение. Измерения проводят в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 см.

При первом обращении к методике входят в меню «Выбор метода» и устанавливают метод «Фотометрия».

В меню «Градуировка», устанавливают значения параметров: C0=0, C1=10. Значения параметров «C2» – «C6» и «J2» – «J6» должны быть равны нулю.

Значение параметра «J0» измеряют по раствору, не содержащему роданид-ионов, «J1» – по раствору, содержащему 10 мкг роданид-ионов, приготовленным по 8.3.

Примечание - Для анализаторов модификаций «Флюорат-02-4М» и «Флюорат-02-5М» рекомендуется провести градуировку с использованием градуировочных растворов, значения массы роданид-ионов в которых со-

ставляет 0,0; 0,4; 2,0; 5,0; 10,0 мкг (см.8.5), обработав результаты измерений методом наименьших квадратов.. В этом случае при проверке приемлемости градуировочной характеристики используют значение коэффициента корреляции, который должен быть не менее 0,99.

8.5 Проверка приемлемости градуировочной характеристики

Контроль приемлемости градуировочной характеристики состоит в измерении массы роданида в одном или нескольких контрольных растворах непосредственно после установления градуировочной характеристики по 8.4.

Для приготовления контрольных растворов в ряд мерных колб вместимостью 25 см^3 помещают по 10 см^3 раствора гидроксида натрия по 8.2.3, добавляют от 0,2 до 5 см^3 раствора роданид-ионов массовой концентрации 2,0 мг/дм^3 по 8.2.11. В каждую колбу добавляют по 2 см^3 раствора уксусной кислоты по 8.2.1, сразу же закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Затем проводят все операции, предусмотренные в п. 8.3, начиная с добавления хлорамина Б.

Массу роданид-ионов в полученных контрольных растворах (m_k, мкг) вычисляют по формуле

$$m_k = C \cdot V_k = 2 \cdot V_k, \qquad (1)$$

где C- Массовая концентрация раствора роданида по 8.2.11 (2 мг/дм^3);

V_k - объем раствора роданид-ионов по 8.2.11, взятый для приготовления контрольного раствора, см^3.

Измеряют массу роданид-ионов в образцах, используя ранее установленную градуировочную характеристику.

Градуировочная характеристика анализатора признается приемлемой, если измеренное значение массы роданид-ионов отличается от фактического не более чем на 15 % в диапазоне от 0,4 до 2,0 мкг включительно и 7 % в диапазоне свыше 2,0 до 10 мкг. В противном случае заново проводят градуировку анализатора.

8.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Периодичность проведения контроля стабильности градуировочной характеристики устанавливается в Руководстве по качеству лаборатории. Контроль обязательно проводится после замены партии реактивов или стандартного образца. На стадии освоения методики контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз, приступая к анализу.

Образцами для контроля являются растворы, заново приготовленные по 8.5. В режиме «Измерение» определяют массу роданид-ионов в приготовленных образцах. Градуировка признается стабильной, если измеренное значение массы роданид-иодов отличается от фактического не более чем на 15 % в диапазоне от 0,4 до 2,0 мкг включительно и 7 % в диапазоне свыше 2,0 до 10,0 мкг.

При несоответствии полученных результатов указанным нормативам необходимо заново провести градуировку анализатора.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Для получения результата измерений массовой концентрации цианидов анализируют две аликвоты отобранной пробы воды в условиях повторяемости (один оператор, один набор мерной посуды, одна партия реактивов одного типа, одно средство измерений, короткий промежуток времени и т.п.).

В зависимости от состава пробы предусматриваются следующие способы проведения анализа:

- при анализе питьевых, природных, сточных вод производится предварительное выделение цианида в виде цианистого водорода в слабокислой среде;
- прямое определение без предварительного отделения дистилляцией в питьевых и природных водах, в которых массовая концентрация тяжелых металлов не превосходит 0,1 мг/дм^3 при условии, что для данного типа рабочих проб расхождение результатов измерений массовой концентрации цианида с предварительной отгонкой циановодорода и

без нее, отнесенное к среднему арифметическому полученных значений, не превышает значения показателя точности измерений по таблице 1 (для среднего арифметического);

- при анализе сильно загрязненных сточных вод, содержащих альдегиды, кетоны и другие органические вещества, связывающие цианиды, а также при массовой концентрации меди, никеля, железа более 5 мг/дм^3, цианиды осаждают в виде цианида серебра (при малых концентрациях - соосаждают с хлоридом серебра) и затем выделяют из осадка цианид в виде цианистого водорода при отгонке в среде разбавленной серной кислоты.

9.1 Анализ холостой пробы

Перед анализом серии проб анализируют холостую пробу, для чего отбирают 20 см^3 дистиллированной воды и проводят с ней все операции, предусмотренные 8.1, а также 9.2 или 9.3 (в зависимости от предполагаемого способа выделения цианидов) и 9.4. Если найденное содержание роданида в холостой пробе превышает 0,1 мкг, то необходимо найти и устранить источник загрязнения анализируемых проб, после чего заново провести анализ холостой пробы. К анализу проб можно приступать только после того, как величина холостой пробы уменьшится до указанных выше значений.

Анализ холостой пробы проводят один раз при получении новой партии реактивов.

9.2 Выделение цианидов отгонкой цианистого водорода

В стакан отбирают аликвоту 20 см^3 анализируемой пробы и добавляют по каплям раствор уксусной кислоты по 8.2.1 до достижения pH раствора 4 - 5 (контроль по универсальной индикаторной бумаге. **ОСТОРОЖНО! Возможно выделение газообразного цианистого водорода!**). Отмечают необходимый объем раствора уксусной кислоты.

Собирают установку для отгонки цианистого водорода согласно Приложению Б. Наливают в каждый поглотительный сосуд по 5 см^3 раствора гидроксида натрия молярной концентрации

0,1 моль/дм^3 по 8.2.3.

Затем в колбу установки для отгонки цианистого водорода помещают аликвоту пробы 20 см^3, при наличии в пробе осадка ее предварительно интенсивно перемешивают, а затем отбирают аликвоту. Быстро приливают 2 см^3 раствора ацетата цинка, содержащего дихромат калия, приготовленного по 8.2.6, и установленный ранее объем раствора уксусной кислоты, требующийся для нейтрализации пробы.

Закрывают зажим 6 (рис.Б.1) и подсоединяют установку к насосу. Перегонную колбу помещают в сосуд с подогретой до 60 - 70°С водой и отгоняют цианистый водород в течение 20 мин, поглощая его раствором гидроксида натрия (скорость пробулькивания должна быть минимальной). Через 20 мин выключают нагрев, открывают зажим 6 (рис.Б.1) и отсоединяют насос. Переходят к выполнению операций по 9.4.

(Измененная редакция, изм. № 1)

9.3 Выделение цианидов в виде малорастворимого цианида серебра и отгонка цианистого водорода

Порцию подготовленной по 8.1 пробы интенсивно перемешивают, отбирают 20 см^3, помещают в стакан и приливают к ней 5 см^3 раствора хлорида натрия по п.8.2.9. К полученному раствору добавляют по каплям раствор азотнокислого серебра по 8.2.8 до полного осаждения хлорида серебра и начала осаждения оксида серебра, что становится заметным по изменению цвета образующегося осадка (вместо чисто белого он становится бурым).

Раствор с осадком выдерживают 5 - 10 мин до коагуляции осадка и отфильтровывают его через фильтр «синяя лента». Осадок на фильтре промывают 2 - 3 раза дистиллированной водой, затем 2 - 3 раза ацетоном и снова 2 - 3 раза дистиллированной водой. Осадок смывают с фильтра в перегонную колбу установки для отгонки цианистого водорода.

В перегонную колбу добавляют 5 см^3 раствора серной кислоты по 8.2.7, подсоединяют поглотительные сосуды, содержащие по 5 см^3 раствора гидроксида натрия по 8.2.3, подключают установку к

насосу, нагревают содержимое перегонной колбы почти до кипения (кипение раствора недопустимо!) и отгоняют цианистый водород в течение 5 - 7 мин.

Переходят к выполнению операций по 9.4.

Примечание - При наличии в пробе хлоридов (более 100 мг/дм^3) раствор хлорида натрия не добавляют.

9.4 Приготовление окрашенного раствора и измерение содержания цианидов

По окончании отгонки переносят содержимое обоих поглотительных сосудов в мерную колбу вместимостью 25 см^3, обмывают стенки сосудов дистиллированной водой и переносят в ту же колбу. Приливают 2 см^3 раствора уксусной кислоты по 8.2.1, сразу же закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Затем в пробирку прибавляют 1 см^3 раствора хлорамина Б (см.8.2.4), закрывают пробкой, перемешивают и дают постоять 3 мин. После этого приливают 2 см^3 раствора смешанного реактива, закрывают пробкой, перемешивают и через 10 мин производят измерения.

(Измененная редакция, изм. № 1, 2)

Если измеренное значение массы роданид-ионов превышает 10 мкг, то пробу необходимо разбавить таким образом, чтобы найденное содержание роданида пробы укладывалось в диапазон градуировочной характеристики. Коэффициент разбавления Q вычисляют по формуле:

$$Q = \frac{V_к}{V_а}, \qquad (2)$$

где $V_к$ - объем мерной колбы, взятой для разбавления пробы, см^3;

$V_а$ - объем аликвоты пробы, взятый для разбавления, см^3.

Примечания

1. Допускается использовать один поглотительный сосуд, если установлено, что при анализе содержимого второго поглотительного сосуда измеренное значение массы роданид-ионов не превышает 0,1 мкг.

2. Если пробу анализируют без отгонки цианистого водорода, то находят объем уксусной кислоты, необходимый для нейтрализации аликвоты 20 см^3 до pH 4 - 5, отбирают указанную аликвоту, добавляют необходи-

мый объем раствора уксусной кислоты и проводят все операции, предусмотренные в настоящем пункте, начиная с добавления раствора хлорамина Б.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию цианидов в пробе (X, мг/дм^3) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_{CNS} \cdot Q}{2{,}23 \cdot V}, \qquad (3)$$

где m_{CNS} - измеренное значение массы роданид-ионов в аликвоте воды, мкг;

V - объем анализируемой аликвоты воды, 20 см^3;

2,23 - коэффициент для пересчета содержания роданид-ионов на содержание цианид-ионов;

Q - коэффициент разбавления пробы по 9.4. Если пробу не разбавляли, то Q = 1.

Если для градуировки анализатора использовали раствор цианид-ионов (см.Приложение Г), то результат параллельного определения – массовую концентрацию цианидов (X, мг/дм^3) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m \cdot Q}{V}, \qquad (4)$$

где m - измеренное значение массы цианид-ионов в аликвоте воды, мкг;

V - объем аликвоты пробы воды, см^3;

Q - коэффициент разбавления пробы по 9.4. Если пробу не разбавляли, то Q = 1.

За результат измерения массовой концентрации цианидов в пробе принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, для которых выполняется условие:

$$X_{max} - X_{min} \le 0{,}01 \cdot r_{отн} \cdot \overline{X}, \qquad (5)$$

где X_{max} - больший результат параллельного определения, мг/дм^3;

X_{min} - меньший результат параллельного определения, мг/дм^3;

$\bar{X}$ - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений, мг/дм^3;

$r_{отн}$ - значение предела повторяемости (табл.2), %.

При невыполнении условия (5) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Оценку приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости, проводят согласно приложению Д.

Таблица 2 - Значения пределов повторяемости для доверительной вероятности P = 0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r_{отн}$, %
Метод без отгонки циановодорода (см.п.4)	
От 0,01 до 0,05 включит.	25
Свыше 0,05 до 0,1 включит.	17
Свыше 0,1 до 0,4 включит.	8
Методы с отгонкой циановодорода (см.п.4)	
От 0,01 до 0,05 включит.	33
Свыше 0,05 до 0,1 включит.	22
Свыше 0,1 до 0,4 включит.	11

(Измененная редакция, изм. № 2)

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$\bar{X} \pm U(\bar{X})$, мг/дм^3,

где $\bar{X}$ - среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, мг/дм^3;

$U(\overline{X})$ - расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2 для n = 2 параллельных определений, мг/дм^3

$$U(\overline{X}) = 0{,}01 \cdot U_{отн} \cdot \overline{X} \qquad (6)$$

Значения $U_{отн}$ приведены в таблице 1.

Если пробу разбавляют согласно 9.4, то в качестве значения $U_{отн}$ используют значение по таблице 1 для разбавленной пробы.

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений (см.12.2);
- контроль стабильности градуировочной характеристики (см.8.6);
- контроль стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и показателя правильности.

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

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений

При оперативном контроле процедуры анализа с отгонкой циановодорода необходимо для введения добавки использовать растворы цианид-ионов. При оперативном контроле процедуры анализа без отгонки циановодорода используют как растворы цианид-, так и роданид-ионов.

Образцами для контроля являются рабочие пробы природных, сточных и питьевых вод. Объем отобранной пробы для контроля

должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике.

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля $K_д$.

Отобранную пробу делят на две части и к одной из них добавляют такой объем раствора цианид-ионов, чтобы его массовая концентрация в образце увеличилась по сравнению с исходным значением на 50 - 150%. Объем добавки не должен превышать 5 % объема пробы. Если содержание цианидов в исходной пробе меньше нижней границы диапазона измерений, то величина добавки должна в 3 – 5 раз превышать нижнюю границу диапазона измерений.

Величину добавки ($C_д$, мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$C_д = \frac{C_o \cdot V_o}{V_{пр}}, \qquad (7)$$

где C_o - массовая концентрация цианид-ионов в растворе, использованном для внесения добавки, мг/дм^3;

V_o - объем раствора цианид-ионов, внесенного в качестве добавки, см^3;

$V_{пр}$ - объем пробы, см^3.

Анализ пробы с добавкой проводят аналогично анализу пробы.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = |\bar{X}' - \bar{X} - C_д|, \qquad (8)$$

где $\bar{X}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации цианидов в рабочей пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (см.10), мг/дм^3;

$\bar{X}'$ - результат контрольного измерения массовой концентрации цианидов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (см.10), мг/дм^3;

$C_д$ - величина добавки цианида, мг/дм^3.

Норматив контроля $K_д$ рассчитывают по формуле

$$K_д = \sqrt{U^2_{л,X} + U^2_{л,X'}} \qquad (9)$$

где $U_{л,X}$ и $U_{л,X'}$ - показатели точности результатов измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленные в лаборатории при реализации методики и соответствующие массовой концентрации цианида в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм^3.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K_д, \qquad (10)$$

Если неравенство (10) не выполняется, то процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Примечание - Допустимо показатели точности измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать как $U_л$ = 0,84 U (значения U вычисляют по формуле (6)), с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)
Бюджет неопределенности измерений

Бюджет неопределенности измерений приведен в таблицах А.1 и А.2.

Таблица А.1 - Бюджет неопределенности измерений (без отгонки циановодорода)

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		1	2	3
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности $u_{I(T,O,E)}$	А	12,7	8,2	4,5
Опорное значение величины добавки u_1	В	1,6	1,6	1,6
Установление величины смещения методом добавок u_2	А	7,2	5,3	3,8
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости* u_r	А	8,9	6,1	3,0
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_c		14,7	9,9	6,1
Относительная суммарная стандартная неопределенность (округлено), u_c		15	10	6
Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата k = 2 (для среднего арифметического результата двух параллельных определений), %		30	20	12

Примечания

1. Графа 1 соответствует диапазону значения массовой концентрации цианидов от 0,01 до 0,05 мг/дм^3 включительно, графа 2 - диапазону свыше 0,05 до 0,1 мг/дм^3 (вкл.), графа 3 - диапазону свыше 0,1 до 0,4 мг/дм^3 (вкл.).

2. Оценки неопределенности по типу А получены путем статистического анализа рядов наблюдений, оценки неопределенности по типу В получены иными способами, чем статистический анализ рядов наблюдений;

3. (*) Учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности

Таблица А.2 - Бюджет неопределенности измерений (с отгонкой циановодорода)

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		1	2	3
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности $u_{(T,O,E)}$	А	14,0	9,5	6,6
Опорное значение величины добавки u_1	В	1,6	1,6	1,6
Установление величины смещения методом добавок u_2	А	8,8	6,8	4,5
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости* u_r	А	11,8	7,9	3,9
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_c		16,6	11,8	8,1
Относительная суммарная стандартная неопределенность (округлено), u_c		17	12	8
Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата k = 2 (для среднего арифметического результата двух параллельных определений), %		34	24	16

Примечания

1. Графа 1 соответствует диапазону значения массовой концентрации цианидов от 0,01 до 0,05 мг/дм^3 включительно, графа 2 - диапазону свыше 0,05 до 0,1 мг/дм^3 (вкл.), графа 3 - диапазону свыше 0,1 до 0,4 мг/дм^3 (вкл.).

2. Оценки неопределенности по типу А получены путем статистического анализа рядов наблюдений, оценки неопределенности по типу В получены иными способами, чем статистический анализ рядов наблюдений;

3. (*) Учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(рекомендуемое)

Схема установки для отгонки циановодорода

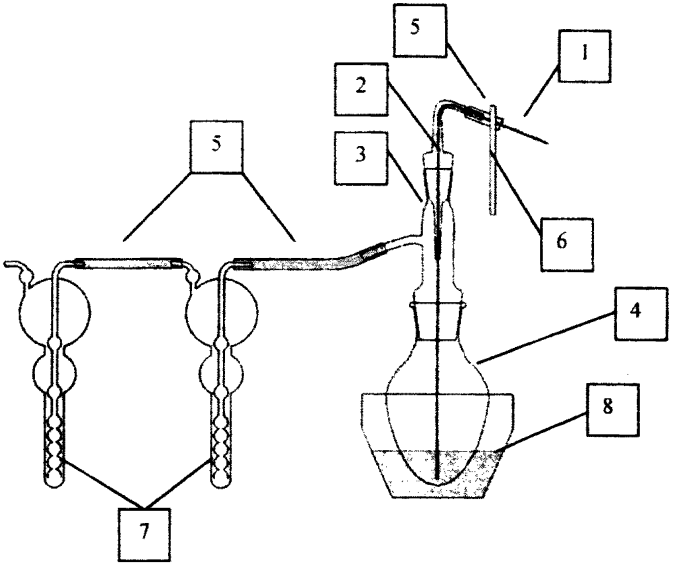


Рис. Б.1 - Схема установки для отгонки циановодорода

1 Капилляр фторопластовый
2 Стеклянная насадка-переходник под капилляр
3 Стеклянная насадка на шлифах
4 Колба стеклянная остродонная
5 Трубка силиконовая
6 Зажим медицинский
7 Поглотительный сосуд Рихтера
8 Водяная баня

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(рекомендуемое)
Подготовка химической посуды

При выполнении измерений массовой концентрации цианидов необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды, руководствуясь следующими правилами.

В.1 Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированную серную кислоту или концентрированную азотную кислоту. КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ использовать для мытья соду, щелочи, все виды синтетических моющих средств, хромовую смесь.

В.2 Посуду предварительно отмывают водопроводной водой, затем в нее наливают приблизительно на 1/2 объема кислоту (В.1) и тщательно обмывают ею всю внутреннюю поверхность, а затем выливают в специальный сосуд. Пипетки при помощи груши несколько раз заполняют кислотой выше метки и затем кислоту выливают. Затем посуду тщательно ополаскивают дистиллированной водой не менее 5 раз.

(Измененная редакция, изм. № 1)

В.3 Для каждого раствора необходимо использовать свою пипетку. Раствор из колбы наливают в стаканчик и из него набирают в пипетку. ЗАПРЕЩАЕТСЯ погружать пипетку во весь объем раствора во избежание загрязнения.

В.4 Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения цианидов.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(обязательное)
Методика приготовления растворов цианид-ионов

Для приготовления градуировочных растворов, содержащих цианид-ионы, используют цианид калия. В связи с тем, что при длительном хранении цианида калия он может постепенно терять циановодород, перед приготовлением градуировочных растворов, определяют массовую долю основного вещества в используемом препарате цианида калия.

Метод определения массовой доли основного вещества в цианиде калия основан на том, что цианид-ионы в аммиачной среде образуют прочные комплексные соединения с ионами никеля:

$$Ni^{2+} + 4\ CN^- \rightarrow [Ni(CN)_4]^{2-}.$$

В раствор, содержащий ионы никеля, вносят навеску анализируемого образца и оставшиеся в избытке ионы никеля титруют раствором Трилона Б.

Г.1 Применяемые средства измерений

При определении массовой доли основного вещества используют средства измерений по 3.1, а также следующие:

Колбы мерные 2-200-2	ГОСТ 1770 – 74
Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности вместимостью 20 и 50 $см^3$	ГОСТ 29169 – 91
Бюретки 2-го класса точности вместимостью 50 $см^3$ с ценой деления 0,1 $см^3$	ГОСТ 29251-91

Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками.

Г.2 Реактивы

При определении массовой доли основного вещества используют реактивы по 3.2, а также следующие:

Аммиак водный, ч.д.а.	ГОСТ 3760 - 79

Этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты динатриевая соль (Трилон Б), стандарт-титр	ТУ 6-09-2540-88
Никель металлический, массовая доля основного вещества не менее 99,9 %	
Мурексид индикатор, ч.д.а.	

Г.3 Вспомогательное оборудование

При определении массовой доли основного вещества используют вспомогательное оборудование по 3.3, а также следующее:

Колбы конические вместимостью 150 - 250 $см^3$	ГОСТ 25336-82
Ступка фарфоровая	ГОСТ 9147 - 80

Г.4 Приготовление растворов

Г.4.1 Раствор трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$

Содержимое ампулы стандарт-титра растворяют в 200 - 300 $см^3$ дистиллированной воды, нагретой до 60 - 70°С, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, после охлаждения до комнатной температуры разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

Г.4.2 Раствор трилона Б молярной концентрации 0,02 моль/$дм^3$

При помощи пипетки отбирают 50 $см^3$ раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$, переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор готовят в день проведения измерений.

Г.4.3 Раствор никеля, молярная концентрация 0,02 моль/$дм^3$

Навеску (0,5871±0,0010) г металлического никеля с массовой долей основного вещества не менее 99,9 % помещают в термостой-

кий стакан вместимостью 50 - 100 см^3, приливают 10 см^3 концентрированной азотной кислоты и растворяют при нагревании, избегая разбрызгивания. При необходимости добавляют дистиллированную воду для поддержания указанного выше объема. После растворения металла раствор нагревают до полного удаления оксидов азота, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора - 6 месяцев.

Молярную концентрацию приготовленного раствора никеля вычисляют по формуле:

$$M_{Ni} = \frac{m_{Ni}}{58,71 \cdot V_o}, \qquad (Г.1)$$

где M_M - молярная концентрация раствора никеля, моль/дм^3;

V_O - объем мерной колбы, использованной для приготовления раствора, дм^3;

m_{Ni} - масса навески металлического никеля, г;

58,71 - молярная масса никеля, г/моль.

Г.4.4 Индикаторная смесь для комплексонометрического титрования

В фарфоровой ступке тщательно перетирают 10 мг мурексида с 5 г хлорида натрия до получения однородно окрашенной смеси. Сухая индикаторная смесь может быть использована в течение 6 месяцев после приготовления.

Г.5 Проведение титрования

Г.5.1 Установление молярной концентрации раствора трилона Б

В коническую колбу для титрования помещают 20 см^3 раствора никеля по Г.4.3, разбавляют дистиллированной водой до объема 30 - 40 см^3, прибавляют 5 см^3 концентрированного аммиака водного, вносят порошкообразную индикаторную смесь (Г.4.4) до получения интенсивной оранжево-желтой окраски и сразу титруют раствором трилона Б по Г.4.2 молярной концентрации 0,02 моль/дм^3 до пере-

хода окраски из оранжево-желтой в сине-фиолетовую. Повторяют титрование еще с двумя аликвотами раствора. Результаты признают удовлетворительными, если расхождение между объемами трилона Б при трех параллельных титрованиях не превышает 0,2 см^3.

Молярную концентрацию раствора трилона Б вычисляют по формуле:

$$M_{тр} = \frac{M_{Ni} \cdot V'_{Ni}}{V'_{тр}}, \qquad (Г.2)$$

где $M_{тр}$ - молярная концентрация раствора трилона Б, моль/дм^3;

M_{Ni} - молярная концентрация раствора никеля, моль/дм^3;

V'_{Ni} - объем раствора никеля, взятый для титрования, см^3;

$V'_{тр}$ - объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, см^3.

По результатам трех титрований вычисляют среднее арифметическое значение $M_{тр}$.

Г.5.2 Определение массовой доли основного вещества в образце цианида калия

В коническую колбу для титрования помещают 50 см^3 раствора нитрата никеля по Г.4.3, приливают 10 см^3 концентрированного аммиака водного и вносят навеску 100 - 150 мг цианида калия, взвешенную с точностью до 0,2 мг. После растворения навески вносят порошкообразную индикаторную смесь по Г.4.4 до получения интенсивной оранжево-желтой окраски и сразу титруют раствором трилона Б по Г.4.2 до перехода окраски из оранжево-желтой в сине-фиолетовую. Проводят не менее трех параллельных измерений с тремя различными навесками образца цианида калия.

Массовую долю основного вещества в образце цианида калия (η, %) рассчитывают по формуле:

$$\eta = \frac{260{,}48 \cdot (M_{Ni} \cdot V_{Ni} - M_{тр} \cdot V_{тр})}{m} \cdot 100, \qquad (Г.3)$$

где m - навеска цианида калия, мг;

V_{Ni} - объем раствора никеля, взятый для проведения анализа, см^3;

$V_{тр}$ - объем раствора трилона Б, пошедший на обратное титрование, $см^3$.

По результатам трех параллельных титрований вычисляют среднее арифметическое. Результаты измерений признаются удовлетворительными, если расхождение между наибольшим и наименьшим значениями не превышают 5 %.

Примечание - Если после внесения навески цианида калия выпадает осадок, который представляет собой комплексный цианид никеля $Ni[Ni(CN)_4]$, то определение забраковывают и при его повторении увеличивают объем добавляемого раствора аммиака.

Г.6 Приготовление растворов цианид-ионов

Г.6.1 Раствор цианид-ионов массовой концентрации 50 мг/дм^3

(25,0±1,0) мг цианида калия растворяют в небольшом количестве раствора гидроксида натрия по 8.2.3, переносят в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$, разбавляют до метки тем же раствором гидроксида натрия и перемешивают.

Срок хранения раствора - 1 месяц в холодильнике.

Действительное значение массовой концентрации цианид-ионов в растворе (C_o, мг/$дм^3$) вычисляют по формуле:

$$C_o = 4{,}00 \cdot \frac{m \cdot \eta}{V_o}, \qquad (Г.4)$$

где m - масса навески цианида калия, мг;

V_o - объем мерной колбы, $см^3$;

η - массовая доля основного вещества в образце цианида калия, %.

Г.6.2 Раствор цианид-ионов массовой концентрации 1,0 мг/дм^3

Аликвоту раствора цианида калия, содержащую 100 мкг цианид ионов (2,0 $см^3$ при C_0 = 50 мг/$дм^3$) по Г.6.1, помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и разбавляют до метки дистиллированной водой.

Раствор используют свежеприготовленным.

Г.6.3 Приготовление градуировочных растворов

В две мерные колбы вместимостью 25 $см^3$ помещают по 10 $см^3$ раствора гидроксида натрия по 8.2.3. В первую колбу вносят 5 $см^3$ дистиллированной воды, во вторую – 5 $см^3$ раствора цианида массовой концентрации 1,0 $мг/дм^3$ по Г.6.2, что соответствует массе цианида 5 мкг. Далее проводят все операции предусмотренные в 8.3 начиная с добавления уксусной кислоты.

Г.6.4 Градуировка анализатора

В меню «Градуировка», устанавливают значения параметров: С0=0, С1=5. Значения параметров «С2» – «С6» и «J2» – «J6» должны быть равны нулю. Значение параметра «J0» измеряют по раствору, не содержащему цианида, «J1» – по раствору, содержащему 5 мкг цианида (см.Г.6.2).

Проверка приемлемости градуировочной характеристики - по 8.5, контроль стабильности градуировочной характеристики - по 8.6.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д
(рекомендуемое)
Оценка приемлемости результатов, получаемых в двух лабораториях

Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле

$$|\bar{X}_{1,лаб} - \bar{X}_{2,лаб}| \leq 0,01 \cdot \bar{X}_{ср} \cdot CD_{0,95}, \qquad (Д.1)$$

где $\bar{X}_{1,лаб}$ - результат измерений, полученный в первой лаборатории, мг/дм^3;

$\bar{X}_{2,лаб}$ - результат измерений, полученный во второй лаборатории, мг/дм^3

$\bar{X}_{ср}$ - среднее арифметическое результатов измерений в обеих лабораториях, мг/дм^3

$CD_{0,95}$ - значение критической разности, %.

При выполнении условия (Д.1) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. При превышении критической разности могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Значения критической разности могут быть установлены по результатам межлабораторных сравнительных испытаний. При отсутствии информации о таких испытаниях при сравнении результатов измерений, полученных в двух лабораториях, рекомендуется использовать приближенную оценку, равную $1,4 \cdot U_{отн}$, где $U_{отн}$ - значение показателя точности измерений по таблице 1.

ООО «Люмэкс-маркетинг»

Юридический адрес: 199178 г. Санкт-Петербург, Малый проспект Васильевского острова, дом 58, литер «А».
ИНН/КПП: 7801472150/780101001
Адрес осуществления деятельности: 192029 г. Санкт-Петербург, пр. Обуховской обороны, д.70, корп.2
Почтовый адрес: BOX 1234, Санкт-Петербург, 190000
тел.: (812)718-53-90, 718-53-91, факс: (812)718-68-65
E-mail: lumex@lumex.ru **http:** //gost.e-ecolog.ru

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА

(аттестат аккредитации № 01.00035 от 24.06.2011, срок действия до 23.06.2016)

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 01.01. 093/(01.00035-2011)/2013
об аттестации методики (метода) измерений

Методика измерений массовой концентрации цианидов токсичных в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02», разработанная ООО «Люмэкс-маркетинг»

Юридический адрес: 199178 г. Санкт-Петербург, Малый проспект Васильевского острова, дом 58, литер «А»

Адрес осуществления деятельности: 192029 Санкт-Петербург, пр. Обуховской обороны, д.70, корп.2,

и регламентированная в документе «Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации цианидов токсичных в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (ПНД Ф 14:1:2:4.146-99, издание 2013 года), 30 страниц, аттестована в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена на основании метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики установлено, что методика измерений соответствует требованиям ГОСТ Р 8.563-2009.

Дата выдачи: 31.05.2013

Генеральный директор Майорова Н.А.

Метрологические характеристики методики

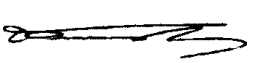
1. Диапазон измерений и значения показателя точности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности измерений (расширенная относительная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$), $U_{отн}$ %	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r_{отн}$, %
Метод без отгонки циановодорода		
От 0,01 до 0,05 включит.	30	25
Свыше 0,05 до 0,1 включит.	20	17
Свыше 0,1 до 0,4 включит.	12	8
Метод с отгонкой циановодорода		
От 0,01 до 0,05 включит.	34	33
Свыше 0,05 до 0,1 включит.	24	22
Свыше 0,1 до 0,4 включит.	16	11

Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А к методике измерений.

2. Нормативы для процедур, обеспечивающих приемлемость результатов измерений и контроль точности результатов измерений

Наименование процедуры	Контролируемая характеристика	Норматив, %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	Модуль относительного отклонения результата измерений от заданного значения массы роданид-ионов (имитатор цианид-ионов) в контрольном образце, выраженный в процентах	от 0,4 до 2,0 мкг (вкл.) 15 % св. 2,0 до 10 мкг 7 %
Проверка приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости	Модуль разности результатов двух измерений, полученных в условиях повторяемости, отнесенный к их среднему арифметическому и выраженный в процентах	См. раздел 1 настоящего свидетельства
Проверка совместимости результатов измерений в условиях воспроизводимости	Модуль разности полученных в условиях воспроизводимости средних арифметических значений результатов двух параллельных определений, отнесенный к их среднему арифметическому и выраженный в процентах	$1{,}4 \cdot U_{отн}$
Контроль точности измерений с использованием метода добавок	Вычисляют по формуле (8) методики измерений	Вычисляют по формуле (9) методики измерений

Главный метролог  Гладилович Д.Б.

А н а л и т и ч е с к о е п р и б о р о с т р о е н и е

ЛЮМЭКС МАРКЕТИНГ

ООО "Люмэкс-маркетинг"

Юридический адрес: 199178 г. Санкт-Петербург, Малый проспект Васильевского острова, дом 58, литер «А»

Адрес осуществления деятельности: 192029 г. Санкт-Петербург, пр. Обуховской Обороны, д.70, корп.2, лит. Е

Адрес для переписки: BOX 1234, Санкт-Петербург, 190000

Тел.: (812)718-53-90, 718-53-91, **факс:** (812)718-68-65

E-mail: gost.e-ecolog.ru : //gost.e-ecolog.ru

№ 12/132 от 06.10.2016

О внесении поправки в методику ПНД Ф 14.1:2:4.146-99 (издание 2013 года)

Глубокоуважаемые коллеги!

В тексте методики ПНД Ф 14.1:2:4.146-99 (издание 2013 года) «Методика измерений массовой концентрации цианидов токсичных в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» допущена опечатка. Последнее предложение первого абзаца подраздела 9.4 следует читать в редакции: «После этого приливают 2 $см^3$ раствора смешанного реактива, перемешивают, закрывают пробкой, доводят до метки дистиллированной водой и через 10 мин производят измерения».

Проношу извинения за доставленные неудобства.

Главный метролог Гладилович Д.Б.