**МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Министра
_____ В.Ф.Костин
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.)**

gost.e-ecolog.ru

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/дм$^3$ 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 глутаконового 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), $\sigma_r$, % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$, % |
|---|---|---|---|
| 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 λ = 530 нм.

Кювета с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

Весы лабораторные, 2 класса точности, ГОСТ 24104.

Сушильный шкаф электрический, ОСТ 16.0.801.397.

pH -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**[Ф].

Бюретка 6-2-2
1-2-25-0,1, **ГОСТ 29251**[Ф].

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 $см^3$ 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 спектрофометрического анализов, изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами.

## 6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

температура окружающего воздуха (20±5)°С;

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"**[Ф].

ПНД Ф 14.1:2.53-96 [Ф] *Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

### 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 $см^3$) отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутыли, 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 $дм^3$ 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 см$^3$ дистиллированной воды насыщают ~ 15-20 см$^3$ 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 дм$^3$.

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

Растворяют 35 г хлористой ртути **(осторожно яд!)** в 500 см$^3$ дистиллированной воды.

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

Растворяют 50 г хлористого магния (6-водного) в 100 см$^3$ дистиллированной воды.

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

К 100 см$^3$ 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 см$^3$ дистиллированной воды.

***8.2.7. Пиридиновый реактив.***

Смешивают 60 см$^3$ чистого пиридина (темп.кип. 114°С) с 40 см$^3$ дистиллированной воды и 10 см$^3$ концентрированной соляной кислоты.

***8.2.8. Бензидин солянокислый, 5%-ный раствор.***

5 г солянокислого бензидина растворяют в 100 см$^3$ раствора разбавленной (2:98) соляной кислоты. Вместо солянокислого бензидина можно взять 4,1 г бензидина (основание) и растворить в 100 см$^3$ 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 $см^3$ 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 $дм^3$ 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 $см^3$ помещают 15 $см^3$ точного раствора хлористого натрия и приливают мензуркой дистиллированную воду до общего объема 50 $см^3$. Прибавляют 0,5 $см^3$ 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: a - количество миллилитров раствора хлористого натрия, применявшегося для определения нормальности раствора азотнокислого серебра;

0,02 - нормальность раствора хлористого натрия;

b - 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 $дм^3$ 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 $см^3$ водой.

*8.2.14. Соляная кислота, водный раствор.*

8,3 $см^3$ концентрированной соляной кислоты разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$.

*8.2.15. Раствор цианида калия. [*] Основной.*

Растворяют 0,2 г КОН и 0,25 г цианида калия в 100 $см^3$ дистиллированной воды. **(Осторожно! Цианид калия - сильный яд! Следует избегать соприкосновения или вдыхания паров раствора!)**

1 $см^3$ 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 $см^3$ основного раствора помещают в коническую колбу емкостью 100 $см^3$, приливают 40 $см^3$ дистиллированной воды, 0,5 $см^3$ раствора аммиака (п. 8.2.12.) и добавляют несколько кристаллов йодистого калия. Содержимое колбы перемешивают и титруют раствором нитрата серебра до появления неисчезающей мути йодида серебра.

Концентрацию раствора вычисляют по формуле:

$$N = \frac{V*0{,}02*2*26{,}0*1000}{10} \text{ мг } CN^-/дм^3$$

где V - количество раствора азотнокислого серебра, пошедшее на титрование 10 $см^3$ раствора $KCN^-$, $см^3$;

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 1$дм^3$ воды) так, чтобы он содержал 1 мкг $CN^-$ в 1 $см^3$.

*8.2.17. Хлористый натрий, водный раствор.*

Растворяют 5,844 г хлорида натрия, высушенного при 105°С, в дистиллированной воде и разбавляют в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ 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 $дм^3$ 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 $мг/дм^3$. 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

| N 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 $см^3$ 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:

$$\left| X - C \right| \leq 1{,}96\sigma_{R_л},$$

где $X$ – результат контрольного измерения массовой концентрации цианидов в образце для градуировки, мг/$дм^3$;

$C$ – аттестованное значение массовой концентрации цианидов в образце для градуировки, мг/$дм^3$;

$\sigma_{R_л}$ – 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: $\sigma_{R_л} = 0{,}84\,\sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения $\sigma_R$ 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 $см^3$ пробы). Осадок сернокислого бария отделяют фильтрованием через бумажный фильтр "синяя лента", первые 25 $см^3$ 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 см$^3$ 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 см$^3$ пробы помещают в перегонную колбу вместимостью 500 см$^3$. (проба должна содержать не более 25 мг/дм$^3$ всех цианид-ионов, включая цианогруппы гексацианоферратов, иначе берут меньший объем и разбавляют до 250 см$^3$ дистиллированной водой), добавляют 10 см$^3$ 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 см$^3$ 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. pH раствора в колбе должна быть в пределах 5,2-5,5. Колбу для отгонки соединяют с обратным холодильником. В поглотительные сосуды наливают по 10 см$^3$ 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 см$^3$ 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 см$^3$, подводящие трубки промывают дистиллированной водой и промывные воды сливают в ту же колбу, доводя ее объем до метки. 2 см$^3$ 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 см$^3$ раствора едкого натра (по п. 8.2.2). В перегонную колбу помещают несколько стеклянных шариков и наливают 250-500 см$^3$ 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 см$^3$ хлорида ртути (по п. 8.2.3) и 10 см$^3$ 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 см$^3$ на каждые 100 см$^3$ 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 см$^3$, доводя объем жидкости водой до метки (при наличии трудно расщепляемых комплексных цианидов, как, например, комплексного цианида кобальта, вносят в поглотительные сосуды по 50 см$^3$ 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 дм$^3$, 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 $см^3$ или более фильтрата (в зависимости от предполагаемого содержания $CN^-$), прибавляют 5 $см^3$ раствора хлорида натрия (по п. 8.2.17) и 20 $см^3$ 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 $см^3$ дистиллированной воды и 5 $см^3$ серной кислоты ($d=1,84$ $г/см^3$) 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 отсутствии роданидов*

В градуированную плоскодонную пробирку вместимостью 10 $см^3$, снабженную притертой пробкой, вносят 2 $см^3$ предварительно нейтрализованного раствором соляной кислоты (по п. 8.2.14) отгона (или предварительно нейтрализованной анализируемой пробы). Объем кислоты определяют титрованием 2 $см^3$ 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 $см^3$ бромной воды (по п. 8.2.1) и перемешивают.

Избыток брома удаляют, добавляя 0,3 см$^3$ 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 см$^3$ пиридинового реактива (по п. 8.2.7) с 0,6 см$^3$ бензидина (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 см$^3$. Одновременно проводят холостой опыт с 2 см$^3$ 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 см$^3$ 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 см$^3$ 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 $CN^-$ - $CHS^-$. 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/дм$^3$) рассчитывают по формуле:

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

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

V - объем, взятый для анализа, см$^3$.

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

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le r \cdot (X_1 + X_2)/200 \qquad (1)$$

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 результатами параллельных определений), r, % |
|---|---|
| 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 $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{ср} \pm \Delta$, P=0,95,

где $\Delta$ - показатель точности методики.

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

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

где: $X_{ср}$ – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - 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 $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{ср} \pm \Delta'$, 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.

$K = \Delta''$

$\Delta''$- 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 $K_к$ с нормативом контроля $K$.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|$$

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

$X_{ср}$ – 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:

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

где $\Delta_{л,X'_{ср}}$, $\Delta_{л,X_{ср}}$ - 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: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (2)$$

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 $K_к$ с нормативом контроля $K$.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_{ср} - C |$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации цианидов 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:

$$K = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - 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: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

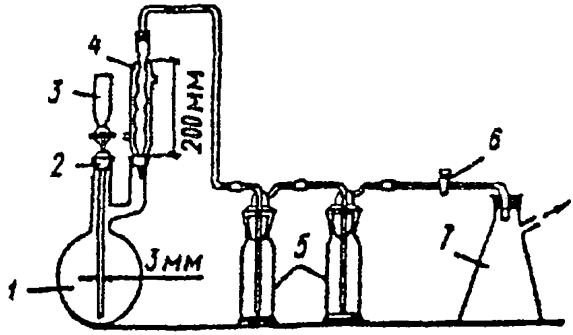
$$K_к \leq К \qquad (3)$$

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 Клайзена вместимостью от 500 до 1000 см$^3$ со шлифом, притертой насадкой с воронкой и капилляром (внутреннее сечение 3 мм), доходящим до дна колбы, обратного холодильника со шлифом длиной 200 мм, двух поглотительных сосудов вместимостью 100 см$^3$ (промывалки) и колбы Бунзена, соединенной с вакуум-насосом.




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

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

620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, каб. 224 | Факс: (3432) 502-117 Телефон: (3432) 502-295 E-mail: paneva@uniim.ru

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia | Fax: (3432) 502-117 Phone: (3432) 502-295 E-mail: paneva@uniim.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), $\sigma_r$, % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$, % |
|---|---|---|---|
| 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 выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства 02.02.2004 г.

gost.e-ecolog.ru

Зам. директора по научной работе обровинский