МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу
окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.525-
2011

МАССОВАЯ ДОЛЯ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С N,N-ДИМЕТИЛ-П-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

Ростов-на-Дону
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук, Н.С. Тамбиева

3 СОГЛАСОВАН с НПО «Тайфун» 05.04.2011
и УМЗА Росгидромета 08.04.2011

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 09.04.2011

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 179.24-2010 от 20.09.2010

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.525-2011 от 09.04.2011

7 РАЗРАБОТАН ВПЕРВЫЕ

©, Росгидромет, ГУ ГХИ, 2011

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Приписанные характеристики погрешности измерения 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 5
5 Метод измерений 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6
7 Требования к квалификации операторов 6
8 Условия выполнения измерений 6
9 Отбор и хранение проб 7
10 Подготовка к выполнению измерений 8
10.1 Приготовление растворов и реактивов 8
10.2 Приготовление градуировочных растворов 9
10.3 Установление градуировочных зависимостей 10
10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики 11
10.5 Подготовка установки для выделения сероводорода отдувкой 13
11 Выполнение измерений 14
12 Вычисление и оформление результатов измерений 16
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 17
13.1 Общие положения 17
13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 18
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 19
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов сульфида натрия АР1-S, АР2-S, АР3-S для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой доли сульфидной серы в донных отложениях фотометрическим методом 20

Введение

Присутствие сероводорода и сульфидов в донных отложениях водных объектов обусловлено рядом причин. Одной из них является непосредственное поступление сероводорода и сульфидов из водной толщи, куда они попадают со сточными водами металлургической, нефтеперерабатывающей, химической промышленности, производства сульфатной целлюлозы, хозяйственно-бытовыми стоками и т.д. Кроме того, при дефиците кислорода сульфиды образуются в результате разложения органических веществ, поступающих со сточными водами. Одной из наиболее существенных причин появления сульфидов в донных отложениях является сульфатредукция - бактериальное восстановление сульфатов до сероводорода. Этот процесс локализован преимущественно в восстановительном слое донных осадков. Осадки в этом слое, как правило, имеют темный или черный цвет (в присутствии железа) или темно-серый (в отсутствие железа). В поверхностных водных объектах положение верхней границы восстановленного осадка в толще донных отложений определяется соотношением между скоростью накопления сульфидов за счет бактериальной сульфатредукции и скоростью их убыли за счет окисления растворенным кислородом. Скорость накопления сульфидов в осадках зависит, главным образом, от интенсивности поставки в них свежего органического вещества. Если его поток достаточно велик, интенсивность образования сульфидов начинает превышать скорость их убыли. В этом случае слой восстановленного осадка повышается и достигает поверхности донных отложений.

Доля сульфидной серы в донных отложениях может составлять 0,1 - 0,5 %, в некоторых случаях и больше. Это в основном те участки водного объекта, где происходит сброс сточных вод.

Различают общее содержание сульфидов и водорастворимую их часть. В общее содержание включают как растворенные в поровой воде сероводород и сульфиды щелочных металлов, так и сульфиды, содержащиеся в твердой фракции, которые представляют собой сульфиды железа и тяжелых металлов, нерастворимые в воде, но растворимые в кислоте. Практически при определении по данной методике из-за крайне малого произведения растворимости в сумму сульфидов не полностью попадают сульфиды меди и ртути.

Сульфидная сера находится в поровой воде донных отложений преимущественно в виде гидросульфид-иона HS^-. В зависимости от величины pH и температуры могут присутствовать недиссоциированные молекулы H_2S и, в меньшей степени, сульфид-ионы S^{2-}.

Наличие значительных количеств сульфидной серы в донных отложениях не только является одним из показателей высокой степени загрязнения водного объекта, но и представляет непосредственную опасность для гидробионтов, особенно бентосных сообществ, из-за высокой токсичности сероводорода. Определение сульфидной серы в донных отложениях является целесообразным также из-за их роли в депонировании тяжелых металлов в донных отложениях.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ ДОЛЯ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С N,N-ДИМЕТИЛ-П-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

Дата введения – 2011-05-11

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - методика) массовой доли сульфидной серы в пробах донных отложений водных объектов в диапазоне от 5 до 600 мкг/г сухого остатка (с.о).

Допускается выполнение измерений в пробах с массовой долей сульфидной серы превышающей 600 мкг/г при соответствующем уменьшении навески донных отложений или разбавлении раствора, содержащего выделенные из донных отложений сульфиды согласно 11.3.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением водных объектов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.01-80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность

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

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

РД 52.24.609-99 Методические указания. Организация и проведение наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях.

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, А.3 и А.4 (приложение А).

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой доли сульфидной серы X, мкг/г	Показатель повторяемости среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/г	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/г	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/г	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/г
От 5 до 600 включ.	0,11·X	0,11·X	1 + 0,068·X	1+ 0,22·X

При выполнении измерений массовой доли сульфидной серы в пробах донных отложений свыше 600 мкг/г при использовании уменьшенной навески или разбавлении раствора, содержащего выделенные из донных отложений сульфиды, погрешность измерения не превышает величины, рассчитанной по приведенной в таблице 1 зависимости.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

4.1.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-2, КФК-3, СФ-46, СФ-56 и др.).

4.1.2 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

4.1.3 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 с пределом взвешивания 200 г.

4.1.4 Государственные стандартные образцы состава водных растворов сульфид-ионов 7861-2000, 7970-2001 (далее – ГСО).

4.1.5 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 $см^3$ – 12 шт., 100 $см^3$ – 2 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

4.1.6 Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ – 10 шт., 2 $см^3$ – 8 шт., 5 $см^3$ – 3 шт., 10 $см^3$ – 1 шт.

4.1.7 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ – 1 шт., 10 $см^3$ – 3 шт., 20 $см^3$ – 1 шт., 25 $см^3$ – 2 шт.

4.1.8 Бюретка 2 класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью 25 $см^3$.

4.1.9 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 $см^3$ или 25 $см^3$ – 2 шт., 50 $см^3$ – 1 шт., 100 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 1 шт., исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.10 Цилиндры мерные исполнения 2а по ГОСТ 1770-74 с полиэтиленовыми пробками вместимостью: 50 $см^3$ – 6 шт., 100 $см^3$ – 4 шт.

4.1.11 Мензурка по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 $см^3$ – 1 шт.

4.1.12 Пробирки градуированные исполнения 1 (конические) по ГОСТ 1770-74 – 2 шт.

4.1.13 Ротаметр любого типа, позволяющий определять расходы газа в диапазоне от 0,05 до 1,0 $дм^3$/мин (например, типа РМ).

4.1.14 Устройство для регулирования расхода газа (например, редуктор или блок подготовки газов, используемый в газовой хроматографии).

4.1.15 Склянки СН исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 200 $см^3$ – 3 шт.

4.1.16 Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм – 3 шт.

4.1.17 Стаканы, тип В исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ – 1 шт., 150 $см^3$ – 1 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 600 $см^3$ – 2 шт., 1000 $см^3$ – 2 шт.

4.1.18 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-19/9 – 1 шт., СВ-24/10 – 2 шт., СВ-34/12 – 1 шт.

4.1.19 Колбы конические Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 $см^3$ – 2 шт., 250 $см^3$ – 2 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.20 Чашка выпарительная № 3 по ГОСТ 9147-80.

4.1.21 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82 с безводным хлоридом кальция.

4.1.22 Промывалка.

4.1.23 Пробирки, тип П2, диаметром 14 мм, высотой 100 мм по ГОСТ 25336-82 – 10 шт.

4.1.24 Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87.

4.1.25 Шпатель пластмассовый.

4.1.26 Склянки для хранения растворов из светлого и темного стекла вместимостью 100 $см^3$, 250 $см^3$, 500 $см^3$, 1000 $см^3$ с притертыми или завинчивающимися пробками с плотным полиэтиленовым вкладышем.

4.1.27 Флаконы с завинчивающимися крышками с плотными полиэтиленовыми вкладышами или уплотнительными силиконовыми прокладками с тефлоновым покрытием вместимостью 10 – 20 $см^3$ для отбора и хранения проб.

4.1.28 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения растворов с завинчивающимися крышками вместимостью 100 $см^3$, 500 $см^3$.

4.1.29 Одноразовые шприцы РУ № ФСЗ 2007/00236 вместимостью 1, 2, 5 $см^3$.

4.1.30 Электроплитка по по ГОСТ 14919-83.

4.1.31 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.32 Центрифуга настольная ОПн-3 с ротором-крестовиной, ТУ 5.375-4260-76 или аналогичного типа со скоростью вращения до 3000 об/мин (для отделения водорастворимой фракции центрифугированием).

4.1.33 Холодильник бытовой.

4.1.34 Дночерпатель (стратификационный бентосный ДЧС-100, трубчатый гидрохимический ДТ-3, штанговый ГР-91), трубка ГОИН ТГ-1/ТГ-1,5 или батометр универсальный БУ-5.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Натрий сернистый, 9-водный (сульфид натрия) по ГОСТ 2053-77, ч.д.а. (допускается квалификация ч.), или марганец сернистый (сульфид марганца) по ТУ 6-09-01-251-85,ч. или магний сернистый (сульфид магния) по ТУ 6-09-03-39-75, ч. или цинк сернистый (сульфид цинка) по ТУ 6-09-4891-80, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 N,N-диметил-*п*-фенилендиамин сульфат по ТУ 6-09-07-1531-86, ч. или дигидрохлорид по ТУ 6-09-1903-77 (ДМДФА), ч.д.а.

4.2.3 Железо хлорное, 6-водное (хлорид железа (III)) по ГОСТ 4147-74, ч.д.а.

4.2.4 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.5 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

4.2.6 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

4.2.7 Аскорбиновая кислота по ФС 42-2668-95, фармакопейная.

4.2.8 Цинк уксуснокислый (ацетат цинка) по ГОСТ 5823-78, х.ч. или цинк сернокислый, 7-водный (цинка сульфат) по ГОСТ 4174-77, ч.д.а .

4.2.9 Кадмий уксуснокислый, 2-водный (ацетат кадмия) по ГОСТ 5824-79, ч.д.а.

4.2.10 Калий двухромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч.

4.2.11 Калий иодистый (иодид калия) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а.

4.2.12 Натрий серноватистокислый, 5-водный (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068-86, ч.д.а.

4.2.13 Йод кристаллический по ГОСТ 4159-79, ч.д.а. или йод, стандарт-титр 0,01 моль/дм^3 КВЭ по ТУ 2642-001-3381-3273-97.

4.2.14 Глицерин по ГОСТ 6259-75, ч.д.а. (допустимо ч.).

4.2.15 Хлороформ (трихлорметан) по ТУ 2631-066-444931179-01, х.ч.

4.1.16 Азот нулевой, марка «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный особой чистоты 1-й сорт по ГОСТ 9293-74 в баллоне с редуктором.

4.2.17 Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

4.2.18 Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-95.

4.2.19 Трубка Ф-4Д по ГОСТ 22056-76 или стеклянная трубка с внутренним диаметром 5 – 6 мм.

4.2.20 Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5 – 6 мм.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой доли сульфидной серы основано на переводе сульфидов донных отложений в сероводород действием соляной кислоты, отдувке сероводорода из пробы с помощью азота в раствор гидроксида натрия и определении сульфид-ионов в последнем фотометрическим методом с N,N-диметил-*п*-фенилендиамином.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой доли сульфидной серы в пробах донных отложений соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Приготовление растворов кислот, ДМФДА, сульфида натрия следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

6.5 Оператор должен знать и соблюдать правила безопасности при работе со сжатыми газами.

6.6 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее года и освоившие методику.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±5) °С ;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой доли сульфидной серы в донных отложениях производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01, ГОСТ Р 51592 и РД 52.24.609-99 трубками различных конструкций, или дночерпателями в зависимости от задач исследования. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробу для определения сульфидной серы, как правило, отбирают из верхнего слоя донных отложений (0-3 см), однако при выполнении специальных исследований проба может отбираться в слое, заданном программой работ.

Вследствие неустойчивости отбор пробы производят на водном объекте, сразу после подъема образца на поверхность. Для этого пластиковую трубку с поршнем вдавливают в образец донных отложений с таким расчетом, чтобы объем отобранной аликвоты донных отложений составил от 1 до 5 $см^3$ в зависимости от вида и степени загрязненности образца (для песчаных донных отложений объем должен составлять от 4 до 5 $см^3$, а для илистых загрязненных не более 1 $см^3$). Для проб, отобранных штанговым дночерпателем или аналогичным устройством, предварительно пластмассовым шпателем снимают верхний слой толщиной 3 – 5 мм. Если донные отложения имеют жидкую консистенцию, вдавливая трубку следует одновременно поднимать поршень. В качестве трубки с поршнем удобно использовать пластиковые шприцы вместимостью от 1 до 5 $см^3$ с обрезанной нижней частью.

После отбора пробу немедленно переносят в предварительно взвешенный вместе с пробкой флакон, содержащий 2,0 $см^3$ раствора гидроксида натрия с концентрацией 2 моль/$дм^3$, выдавливая донные отложения из трубки поршнем. Добавляют во флакон пипетками 1,0 $см^3$ раствора ацетата или сульфата цинка и 1,0 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты с концентрацией 80 г/$дм^3$. При определении водорастворимой фракции сульфидной серы раствор соли цинка не добавляют. При необходимости добавляют пипеткой дистиллированную воду так, чтобы содержимое флакона на 3 мм не доходило до уплотнительного вкладыша, завинчивают пробку и помещают в темное место. Объем добавляемой воды должен быть измерен с точностью 0,1 $см^3$.

Массу добавленных растворов цинка, аскорбиновой кислоты и воды определяют отдельно и затем вычитают из массы флакона с пробкой. Можно заранее взвешивать пустой флакон, а массу добавленного гидроксида натрия также затем вычитать из общей массы содержимого флакона.

Законсервированные пробы донных отложений, предназначенные для определения общего содержания сульфидной серы, могут храниться в темноте до 15 суток при температуре от 4 до 8 °С и не более 5 суток при температуре от 20 до 25 °С; пробы, предназначенные для определения водорастворимой фракции, могут хранится при температуре от 4 до 8 °С до 5 суток и от 20 до 25 °С - не более 2 суток.

Для анализа аликвоту донных отложений отбирают одновременно в три флакона: два – для выполнения измерений массовой доли сульфидной серы и один флакон - резервный. Одновременно в заранее взвешенный промаркированный бюкс отбирают навеску (от 3 до 5 г) донных отложений для определения массовой доли сухого остатка в образце.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор серной кислоты (1:1)

В термостойкий стакан вместимостью 1000 см^3 вносят 400 см^3 дистиллированной воды и осторожно приливают 400 см^3 концентрированной серной кислоты, непрерывно перемешивая смесь стеклянной палочкой. После охлаждения переносят в толстостенную склянку. Срок хранения не ограничен.

10.1.2 Раствор ДМФДА, 5 г/дм^3

Растворяют 4 г ДМФДА в 800 см^3 серной кислоты (1:1) (под тягой). Раствор устойчив при хранении в тёмной склянке в защищённом от света месте.

Для проведения анализа в отдельную склянку отливают такой объем раствора ДМФДА, который требуется для работы в течение одного дня. Оставшийся после работы остаток раствора не используют.

10.1.3 Раствор хлорида железа (III), 5 %-ный

В 190 см^3 дистиллированной воды растворяют 10 г хлорида железа (III) и добавляют 2 см^3 раствора серной кислоты (1:1). Хранят раствор в течение месяца.

10.1.4 Раствор гидроксида натрия, 2 моль/дм^3.

В 500 см^3 дистиллированной воды растворяют 40 г гидроксида натрия. Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде. Раствор устойчив.

10.1.5 Раствор гидроксида натрия, 0,04 моль/дм^3

К 980 см^3 дистиллированной воды приливают 20 см^3 раствора гидроксида натрия с концентрацией 2 моль/дм^3 и перемешивают. Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.1.6 Раствор ацетата (сульфата) цинка, 2 моль/дм^3

Помещают в мензурку 44 г ацетата или 57 г сульфата цинка, растворяют навеску в дистиллированной воде, доводят объем до 100 см^3 и перемешивают. Раствор устойчив.

10.1.7 Раствор соляной кислоты (1:1)

К 250 см^3 дистиллированной воды добавляют 250 см^3 концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Раствор устойчив.

10.1.8 Раствор соляной кислоты (2:1)

К 170 см^3 дистиллированной воды добавляют 340 см^3 концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Раствор устойчив.

10.1.9 Раствор соляной кислоты, 1 %-ный

Растворяют 14 см^3 концентрированной соляной кислоты в 500 см^3 дистиллированной воды.

10.1.10 Раствор аскорбиновой кислоты, 80 г/дм^3

В 50 см^3 дистиллированной воды растворяют 4 г аскорбиновой кислоты. Раствор хранят в холодильнике не более 5 суток, при комнатной температуре в темноте не более суток.

10.1.11 Раствор аскорбиновой кислоты, 1 г/дм^3

В 800 см^3 дистиллированной воды растворяют 0,8 г аскорбиновой кислоты. Раствор используют в течение суток.

10.1.12 Промывной раствор

К 145 см^3 дистиллированной воды приливают 5 см^3 раствора гидроксида натрия с концентрацией 2 моль/дм^3 и перемешивают. В 50 см^3 дистиллированной воды растворяют 0,4 г аскорбиновой кислоты, приливают к раствору гидроксида натрия и перемешивают. Промывной раствор готовят перед использованием.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с концентрацией сульфид-иона 1,00 мг/см^3 (1000 мкг/см^3)

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Немедленно с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 2 см^3 отбирают 2,0 см^3 образца и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, содержащую 40 см^3 раствора гидроксида натрия 0,04 моль/дм^3. Объем в колбе доводят до отметки тем же раствором гидроксида натрия и перемешивают. Массовая концентрация сульфид-иона в градуировочном растворе № 1 составляет 0,04 мг/см^3 (40 мкг/см^3).

Если концентрация сульфид-ионов в ГСО не равна точно 1,00 мг/см^3, рассчитывают массовую концентрацию сульфид-иона в рабочем растворе соответственно приложению А.

Градуировочный раствор № 1 следует готовить непосредственно перед использованием; раствор устойчив не более 2 ч.

Примечание – Раствор в ампуле ГСО, используемой для приготовления градуировочного раствора, должен быть бесцветным и прозрачным, если раствор в ампуле мутный или имеет зеленоватый цвет, ГСО не пригоден для приготовления растворов.

10.2.2 Для приготовления градуировочного раствора № 2 градуированной пипеткой вместимостью 1 $см^3$ отбирают 1,00 $см^3$ раствора ГСО, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, содержащую 70 $см^3$ раствора гидроксида натрия 0,04 моль/$дм^3$. Объем в колбе доводят до отметки тем же раствором гидроксида натрия и перемешивают. Массовая концентрация сульфид-иона в градуировочном растворе № 2 составляет 0,01 мг/$см^3$ (10 мкг/$см^3$).

Градуировочный раствор № 2 готовят непосредственно перед использованием; раствор устойчив не более 1 ч.

10.2.3 При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованные растворы, приготовленные из сульфида натрия, или из нерастворимых в воде сульфидов в соответствии с приложением А.

10.3 Установление градуировочных зависимостей

10.3.1 Для установления градуировочной зависимости в диапазоне содержаний сульфид-иона от 0 до 18,0 мкг в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ наливают 40 $см^3$ раствора гидроксида натрия 0,04 моль/$дм^3$. Затем поочередно градуированными пипетками вместимостью 1 и 2 $см^3$ вводят 0; 0,3; 0,6; 0,9; 1,2; 1,5; 1,8 $см^3$ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией сульфид-иона 10 мкг/$см^3$. При этом пипетку опускают до уровня гидроксида натрия в колбе (но не погружая в него). Доводят объем до метки тем же раствором гидроксида натрия, закрывают пробкой и перемешивают два-три раза переворачивая вверх-вниз (не встряхивая). Содержание сульфид-иона в полученных градуировочных образцах составит, соответственно, 0; 3; 6; 9; 12; 15; 18 мкг.

В каждую колбу сразу после доведения объема раствора до метки и перемешивания, пипеткой вместимостью 1 $см^3$ вводят 0,5 $см^3$ раствора ДМФДА, закрывают колбу и дважды переворачивают ее для перемешивания. Затем пипеткой вместимостью 1 $см^3$ добавляют 0,5 $см^3$ раствора хлорида железа (III), закрывают пробкой тщательно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз, помещают в темноту и приступают к приготовлению следующего раствора. Пипетки с реактивами опускают до уровня растворов в колбе. Через 30 минут после добавления реактивов измеряют оптическую плотность растворов в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см.

10.3.2 Для установления градуировочной зависимости в диапазоне содержаний сульфид-иона от 16,0 до 80,0 мкг в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ наливают 40 $см^3$ раствора гидроксида натрия 0,04 моль/$дм^3$. Затем поочередно градуированными пипетками вместимостью 1 и 2 $см^3$ вводят 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией сульфид-иона 40 мкг/$см^3$. При этом пипетку опускают до уровня гидроксида натрия в колбе (но не погружая в него). Доводят объем до метки тем же раствором гидроксида натрия, закрывают пробкой и перемешивают два-три раза переворачивая вверх-вниз (не встряхивая). Содержание сульфид-иона в полученных градуировочных образцах составит, соответственно, 0; 16; 32; 48; 64; 80 мкг.

В каждую колбу сразу после доведения объема раствора до метки и перемешивания пипеткой вместимостью 1 $см^3$ вводят 0,5 $см^3$ раствора ДМФДА, закрывают колбу и дважды переворачивают ее для перемешивания. Затем пипеткой вместимостью 1 $см^3$ добавляют 0,5 $см^3$ раствора хлорида железа (III) закрывают пробкой тщательно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз, помещают в темноту и приступают к приготовлению следующего раствора. Пипетки с реактивами опускают до уровня растворов в колбе. Через 30 минут после добавления реактивов измеряют оптическую плотность растворов в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см.

10.3.3 Оптическую плотность растворов измеряют при длине волны 667 нм (670 нм - на фотометрах, снабженных светофильтрами).

Оптическую плотность холостого раствора вычитают из оптической плотности растворов, содержащих сульфид-ион.

Градуировочные зависимости в координатах: содержание сульфид-иона мкг, – оптическая плотность рассчитывают методом наименьших квадратов. Градуировочные зависимости устанавливают при использовании новой партии ДМФДА, либо другого прибора, но не реже 1 раза в год.

10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.4.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении нового раствора ДМФДА, но не реже 1 раза в квартал. Средствами контроля являются градуировочные образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 10.3 (не менее трёх для каждой зависимости). Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении условий:

$$|X_Г - C_Г| \le d, \qquad (1)$$

где $X_Г$ – результат контрольного измерения содержания сульфид-иона в градуировочном образце, мкг;

$C_Г$ – приписанное градуировочному образцу значение содержания сульфид-иона, мкг;

d – допустимое расхождение между измеренным и приписанным значениями содержания сульфид-иона в в градуировочном образце, мкг (см. таблицу 2).

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость.

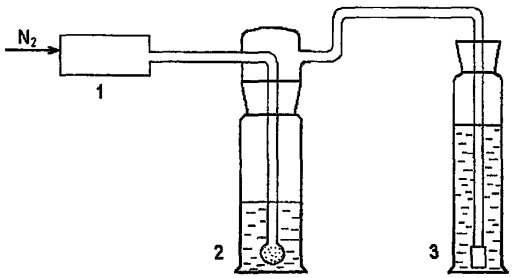
10.4.2 При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой доли сульфидной серы в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

Таблица 2 – Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями содержания сульфид-иона в градуировочном образце при контроле стабильности градуировочной характеристики

Толщина поглощающего слоя 5 см		Толщина поглощающего слоя 1 см	
приписанное значение содержания сульфид-иона в образце, мкг	допустимое расхождение d, мкг	приписанное значение содержания сульфид-иона в образце, мкг	допустимое расхождение d, мкг
3	0,2	16	0,6
6	0,3	32	1,2
9	0,4	48	1,8
12	0,5	64	2,3
15	0,6	80	2,9
18	0,7		

10.5 Подготовка установки для выделения сероводорода отдувкой

Собирают установку, изображенную на рисунке.



1 - устройство для регулирования расхода газа; 2 – реакционная склянка (склянка для отдувки); 3 - поглотительная склянка

Рисунок – Схема установки для отдувки сероводорода

Подсоединяют устройство для регулирования расхода газа *1* к баллону с азотом и устанавливают расход азота на выходе из блока регулировки 150 ± 10 см^3. Присоединяют реакционную склянку *2* к устройство для регулирования расхода азота. Насадка склянки должна заканчиваться шариком с большим числом мелких отверстий. При отсутствии насадок с шариком к насадке присоединяют керамический распылитель от аквариумного микрокомпрессора, вымоченный в соляной кислоте (1:1) и отмытый дистиллированной водой. Такой же распылитель подсоединяют к концу трубки, опускаемой в раствор поглотителя (гидроксид натрия). В качестве поглотительной склянки (*3*) используют мерный цилиндр с конусным шлифом вместимостью 100 см^3. Детали установки соединяют трубками из неокрашенной силиконовой резины и стекла или фторопласта.

Для проверки степени выхода сероводорода при использовании конкретной установки помещают в реакционную склянку 70 см^3 дистиллированной воды, 1 см^3 раствора соли цинка, 4,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией сульфид-иона 40 мкг/см^3, 2 см^3 раствора гидроксида натрия с концентрацией 2 моль/дм^3, закрывают склянку насадкой, выходную трубку помещают в поглотительную склянку, содержащую 100 см^3 раствора гидроксида натрия 0,04 моль/дм^3. Продувают установку азотом 1,5 – 2 мин, затем, не прекращая пропускания азота, поднимают насадку, добавляют в реакционную склянку мерным цилиндром 10 см^3 раствора соляной кислоты (1:1) и быстро закрывают склянку. Перемешивают пробу и отдувают сероводород в течение 20 мин. После этого

вынимают трубку из цилиндра с поглотительным раствором и определяют в нем содержание сульфид-иона. Степень выхода b рассчитывают по формуле

$$b = \frac{q}{160}, \qquad (2)$$

где q – количество сульфид-иона, найденное в поглотительном растворе, мкг;

160 – количество сульфид-иона,, взятое для отдувки, мкг.

Удовлетворительной является установка, для которой степень отдувки не менее 0,80. Полученная величина степени отдувки вводится в расчетную формулу при определении массовой доли сульфидной серы. Если степень выхода (при отсутствии потерь сероводорода через недостаточно герметичные соединения) не достигает указанной величины, следует увеличить время отдувки.

Если при анализе проб донных отложений окажется, что содержание сульфидной серы в пробах превышает величину 1 мг/г, следует проверить степень выхода сульфидной серы для более высоких концентраций, взяв для отдувки 1 – 2 $см^3$ раствора с концентрацией сульфид-иона 1,00 мг/$см^3$ (1000 мкг/$см^3$).

11 Выполнение измерений

11.1 Взвешивают флаконы и бюксы с пробами донных отложений, определяют массу добавленных к пробам растворов аскорбиновой кислоты, ацетата или сульфата цинка, гидроксида натрия (если последний не был взвешен вместе с флаконом).

Пробу, предназначенную для определения общего содержания сульфидной серы, количественно переносят в склянку для отдувки с помощью стеклянной палочки и раствора аскорбиновой кислоты с концентрацией 1 г/$дм^3$, помещенного в промывалку. Общий объем раствора в склянке для отдувки должен быть около 70 $см^3$ (на склянку заранее наносят соответствующую метку). В склянку-поглотитель помещают 100 $см^3$ раствора гидроксида натрия 0,04 моль/$дм^3$ и присоединяют к баллону с азотом через блок регулировки расхода газа. Азот пропускают со скоростью 150 $см^3$/мин в течение 1,5 – 2 мин для насыщения системы азотом, затем открывают реакционную склянку с пробой, поднимают насадку выше уровня жидкости и не прекращая пропускания азота, быстро добавляют 10 $см^3$ раствора соляной кислоты (1:1), плотно закрывают склянку и пропускают азот в течение 20 мин. Если в пробе содержится большое количество карбонатов (известняк, ракушечник и т.п.), следует добавлять 10 $см^3$ раствора соляной кислоты (2:1). Во время отдувки 4 раза встряхивают

склянку с пробой. При этом необходимо следить, чтобы насадка плотно закрывала склянку, а шлиф был смочен водой.

11.2 Если в пробе следует определить водорастворимые сульфиды, в нее добавляют 0,5 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты с концентрацией 80 $г/дм^3$ и фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента», предварительно промытый 1 %-ным раствором соляной кислоты и дистиллированной водой, или центрифугируют. Если проводится фильтрование, флакон и осадок на фильтре промывают трижды промывным раствором. Фильтрат переносят в склянку для отдувки, ополаскивая колбу промывным раствором. Если пробы центрифугируют, центрифугат осторожно, так чтобы не взмутить осадок, сливают из центрифужных пробирок декантацией, используя стеклянную палочку, в склянку для отдувки. Трижды ополаскивают флакон и центрифужные пробирки промывным раствором. После центрифугирования промывной раствор также сливают в склянку для отдувки. Фильтрат или центрифугат в склянке для отдувки доводят до объема 70 $см^3$ промывным раствором и проводят отдувку сероводорода, как описано выше.

11.3 Сразу по окончании отдувки 50 $см^3$ раствора из склянки-поглотителя переносят в мерные цилиндры или в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ с полиэтиленовыми пробками, градуированной пипеткой вместимостью 1 $см^3$ добавляют 0,5 $см^3$ раствора ДМФДА, закрывают пробкой и дважды переворачивают вверх-вниз. Затем добавляют 0,5 $см^3$ раствора хлорида железа (III), закрывают пробкой, тщательно перемешивают, переворачивая вверх-вниз (не встряхивая) и помещают в темноту на 30 мин.

После отбора аликвоты раствор в склянке-поглотителе плотно закрывают пробкой. Если при добавлении реактивов сразу развивается интенсивная синяя окраска, следует разбавить пробу и повторить определение сульфидной серы. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ приливают около 20 $см^3$ раствора гидроксида натрия 0,04 $моль/дм^3$ и добавляют пипеткой от 1,0 до 25 $см^3$ раствора сульфида из поглотительной склянки (в зависимости от интенсивности окраски). При отборе раствора пипетку опускают почти до дна склянки, а при помещении аликвоты в колбу – до уровня жидкости. Доводят раствор в колбе до метки раствором гидроксида натрия, 0,04 $моль/дм^3$, затем добавляют растворы ДМФДА и хлорида железа.

11.4 Через 30 мин измеряют оптическую плотность растворов при длине волны 667 нм (или 670 нм) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 или 5 см в зависимости от интенсивности окраски.

Не менее одного раза в день выполняют холостой опыт, используя 50 $см^3$ раствора гидроксида натрия 0,04 $моль/дм^3$. Оптическую плотность

холостого опыта измеряют в обеих кюветах и вычитают из оптической плотности проб.

11.5 Повторяют определение по 11.1-11.4, используя второй флакон с навеской донных отложений.

11.6 Для определения массовой доли сухого остатка навеску донных отложений высушивают в бюксе до постоянной массы при 105-110 °С.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Массу навески донных отложений m, г, рассчитывают по формуле

$$m = m_п - m_ф - m_д - m_р, \quad (3)$$

где $m_п$ – масса флакона с законсервированной пробой донных отложений, г;

$m_ф$ – масса пустого флакона или флакона с гидроксидом натрия, г;

$m_д$ – масса дистиллированной воды, добавленной к пробе, г (массу воды принимают равной ее объему в $см^3$);

$m_р$ – масса растворов консервантов, добавленных к пробе, г.

Массовую долю сухого остатка в образце анализируемых донных отложений s , отн. ед., определяют по формуле

$$s = \frac{m_{бс} - m_б}{m_{бвл} - m_б}, \quad (4)$$

где $m_{бс}$ – масса бюкса с высушенной до постоянной массы навеской донных отложений, г;

$m_б$ – масса пустого бюкса, г;

$m_{бвл}$ – масса бюкса с навеской влажных донных отложений, г.

12.2 Содержание сульфид-иона в аликвоте поглотительного раствора, взятой для анализа С, мкг, находят по соответствующей градуировочной зависимости.

Массовую долю сульфидной серы в пробе донных отложений X , мкг/г (мг/кг) сухого остатка (с.о.), рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot 100}{V \cdot m \cdot s \cdot b}, \quad (5)$$

где 100 – объем поглотительного раствора, $см^3$;

V – объем аликвоты поглотительного раствора, взятый для анализа, $см^3$;

m – масса влажной навески донных отложений, г;

s – массовая доля сухого остатка в образце донных отложений, рассчитанная по формуле (4);

b – степень выхода, рассчитанная по формуле (2).

12.3 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мкг/г с.о. } (P=0,95), \quad (6)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77\ \sigma_r$); при превышении предела повторяемости выполняют анализ резервной пробы, из трех результатов выбирают два наиболее близких по величине и рассчитывают $\overline{X}$;

$\pm\Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой доли сульфидной серы, мкг/г с.о. (см. таблицу 1).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности; последние не должны содержать более 2-х значащих цифр.

12.4 Допустимо представлять результат в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_л \ (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \quad (7)$$

где $\pm\Delta_л$ – границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мкг/г с.о.

12.5 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

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

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.2.1 Для выполнения оперативного контроля в четыре флакона вносят четыре навески образца донных отложений в соответствии с процедурой, изложенной в разделе 9. В двух флаконах выполняют измерения массовой доли сульфидной серы без добавки, в два других флакона вносят добавки сульфидной серы, составляющие от 50 до 200 % по отношению к её массовой доле в исходной пробе.

13.2.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.2.3 Результат контрольной процедуры $К_к$, мкг/г, рассчитывают по формуле

$$К_к = \left| \overline{X'} - \overline{X} - С_д \right|. \qquad (11)$$

где $\overline{X'}$ – результат контрольного измерения массовой доли сульфидной серы в пробе с известной добавкой, мкг/г с.о.;

$\overline{X}$ – результат контрольного измерения массовой доли сульфидной серы в пробе без добавки, мкг/г с.о.;

$С_д$ – величина добавки, мкг/г с.о..

13.2.4 Норматив контроля погрешности К, мкг/г, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta'_{лх})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \qquad (12)$$

где $\Delta'_{лх}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой доле сульфидной серы в пробе с добавкой, мкг/г;

$\Delta_{лх}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой доле сульфидной серы в пробе без добавки, мкг/г.

Примечание – Допустимо характеристики погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta'_{лк} = 0,84 \cdot \Delta'_{к}$, $\Delta_{лк} = 0,84 \cdot \Delta_{к}$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13.2.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \qquad (13)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (13) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (13), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости R, мкг/г, рассчитывают по формуле

$$R = 2,77 \cdot \sigma_R. \qquad (14)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости методики, мкг/г (см. таблицу 2).

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или МИ 2881.

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов сульфида натрия АР1-S, АР2-S, АР3-S для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой доли сульфидной серы в донных отложениях фотометрическим методом

А.1 Назначение и область применения

Методика предназначена для руководства при приготовлении аттестованных растворов, используемых для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой доли сульфидной серы в донных отложениях фотометрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов сульфида натрия приведены в таблице А.1.

Таблица А.1- Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1-S	АР2-S	АР3-S
Аттестованное значение массовой концентрации сульфид-иона, мкг/см^3	1000	40,0	10,00
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации сульфид-иона (Р=0,95), мкг/см^3	± 22	± 1,0	± 0,24

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

А.3.2 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

А.3.3 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см^3 – 2 шт., 250 см^3 – 1 шт., 500 см^3 – 1 шт.

А.3.4 Бюретка 2 класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью 25 см^3.

А.3.5 Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ – 2 шт., 2 $см^3$ – 2 шт., 5 $см^3$ – 2 шт., 10 $см^3$ – 1 шт.

А.3.6 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ – 1 шт., 10 $см^3$ – 2 шт., 25 $см^3$ – 1 шт.

А.3.7 Цилиндры мерные исполнения 1,3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ – 2 шт., 50 $см^3$ – 1 шт., 100 $см^3$ – 1 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

А.3.8 Цилиндр мерный исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 $см^3$ с полиэтиленовой пробкой.

А.3.9 Пробирка градуированная исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$.

А.3.10 Стаканы, тип В исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 150 $см^3$ – 1 шт., 250 $см^3$ –1 шт., 600 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

А.3.11 Колбы конические Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 $см^3$ – 2 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

А.3.12 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм - 1 шт.

А.3.13 Чашка выпарительная № 3 по ГОСТ 9147-80.

А.3.14 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10 и СВ-34/12 по ГОСТ 25336-82.

А.3.15 Цилиндр мерный исполнения 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 $см^3$ – 1 шт.

А.3.16 Склянки СН исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 200 $см^3$ – 1 шт.

А.3.17 Промывалка.

А.3.18 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82 с безводным хлоридом кальция.

А.3.19 Электроплитка по по ГОСТ 14919-83.

А.3.20 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

А.3.21 Шпатель.

А.3.22 Склянки светлого и темного стекла с притертыми пробками или завинчивающимися крышками для хранения растворов вместимостью: 50 $см^3$, 100 $см^3$, 250 $см^3$, 500 $см^3$.

А.3.23 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения растворов с завинчивающимися крышками вместимостью: 100 $см^3$ и 500 $см^3$.

А.3.24 Азот нулевой, марка «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный особой чистоты 1-й сорт по ГОСТ 9293-74 в баллоне с редуктором.

А.3.25 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

А.3.26 Кадмий уксуснокислый, 2-водный (ацетат кадмия) по ГОСТ 5824-79, ч.д.а.

А.3.27 Калий двухромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч.

А.3.28 Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068-86, ч.д.а.

А.3.29 Йод кристаллический по ГОСТ 4159-79, ч.д.а. или йод, стандарт-титр 0,01 моль/дм^3 КВЭ по ТУ 2642-001-3381-3273-97.

А.3.30 Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, ч.

А.3.31 Калий йодистый (йодид калия) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а.

А.3.32 Хлороформ (трихлорметан) по ТУ 2631-066-44493179-01, х.ч.

А.3.33 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Натрий сернистый, 9-водный (сульфид натрия) по ГОСТ 2053-77, ч.д.а. (допускается квалификация ч.), или марганец сернистый (сульфид марганца)) по ТУ 6-09-01-251-85,ч. или магний сернистый (сульфид магния) по ТУ 6-09-03-39-75, ч. или цинк сернистый (сульфид цинка) по ТУ 6-09-3976-75,ч.

А.4.2 Натрий гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

А.4.3 Глицерин по ГОСТ 6259-75, ч.д.а.

А.5 Процедура приготовления вспомогательных растворов

А.5.1 Раствор дихромата калия с молярной концентрацией 0,0200 моль/дм^3 КВЭ

На лабораторных весах высокого класса точности взвешивают с точностью до четвертого знака после запятой 0,4900 – 0,4908 г дихромата калия, предварительно высушенного в течение 2 ч при 105 °С, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см^3, доводят до отметки и перемешивают. Хранят в плотно закрытой тёмной склянке не более 6 мес.

А.5.2 Раствор тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3 КВЭ

Растворяют 2,5 г тиосульфата натрия в 500 см^3 дистиллированной воды, которую предварительно кипятят в течение 1,5 ч и охлаждают до комнатной температуры. Для консервации добавляют 2 см^3 хлороформа. Раствор используют не ранее, чем через 5 дней после приготовления. Раствор хранят в склянке из темного стекла. Точную концентрацию тиосульфата натрия определяют в соответствии с А.5.10 не реже 1 раза в месяц.

А.5.3 Раствор йода с молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3 КВЭ

Растворяют 5 г иодида калия в 30 см^3 дистиллированной воды, добавляют 1,3 г кристаллического йода; после его растворения приливают еще 470 см^3 дистиллированной воды и перемешивают. Раствор хранят в склянке из тёмного стекла. Точную концентрацию раствора йода устанавливают так, как описано в А.5.11 не реже 1 раза в месяц.

При использовании стандарта-титра его содержимое количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

А.5.4 Раствор соляной кислоты (2:1)

Добавляют к 170 см^3 дистиллированной воды 340 см^3 концентрированной соляной кислоты и перемешивают.

А.5.5 Раствор иодида калия, 20 %-ный

В 160 см^3 дистиллированной воды растворяют 40 г иодида калия. Хранят в темной склянке не более 1 месяца.

А.5.6 Раствор крахмала, 0,5 %-ный

Взбалтывают 0,5 г крахмала с 20 см^3 дистиллированной воды. Суспензию постепенно приливают к 80 см^3 кипящей дистиллированной воды и кипятят еще от 2 до 3 мин. После охлаждения раствор консервируют добавлением 3 капель хлороформа. Раствор используется до помутнения.

А.5.7 Раствор гидроксида натрия, 2 моль/дм^3

Растворяют 8 г гидроксида натрия в 100 см^3 дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

А.5.8 Раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/дм^3

Растворяют 2 г гидроксида натрия в 500 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

А.5.9 Раствор гидроксида натрия, 0,04 моль/дм^3

Приливают к 490 см^3 дистиллированной воды 10 см^3 раствора гидроксида натрия с концентрацией 2 моль/дм^3 и перемешивают. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

А.5.10 Установление точной концентрации раствора тиосульфата натрия

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 наливают 80 см^3 дистиллированной воды, затем пипеткой с одной отметкой вносят 10,0 см^3 раствора дихромата калия с молярной концентрацией 0,0200 моль/дм^3 КВЭ, добавляют 5 см^3 20 %-ного раствора иодида калия и 10 см^3 раствора соляной кислоты (2:1). Колбу закрывают пробкой и ставят в тёмное место. Через 5 мин титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия до бледно-жёлтой окраски. После этого добавляют 1 см^3 раствора крахмала и продолжают титрование по каплям до обесцвечивания раствора. Определение повторяют и при отсутствии расхождения в объёмах титранта более

0,05 см^3 за результат определения берут среднее арифметическое. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более чем на 0,05 см^3. Молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия $C_т$, моль/дм^3 КВЭ, находят по формуле

$$C_т = \frac{C_д \cdot V_1}{V_2}, \quad (А.1)$$

где $C_д$ – молярная концентрация раствора дихромата калия, моль/дм^3 КВЭ;

V_1 – объём раствора дихромата калия, отобранный пипеткой, см^3;

V_2 – объём раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, см^3.

А.5.11 Установление точной концентрации раствора йода

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 наливают 80 см^3 дистиллированной воды, пипеткой с одной отметкой добавляют 10,0 см^3 раствора йода, затем 10 см^3 раствора соляной кислоты и титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-жёлтой окраски. Добавляют 1 см^3 раствора крахмала и титруют по каплям до обесцвечивания раствора. Титрование повторяют ещё 1 – 2 раза и при отсутствии расхождения в объёмах раствора тиосульфата натрия более 0,05 см^3 за результат принимают среднюю величину. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более чем на 0,05 см^3.

Молярную концентрацию раствора йода $C_и$, моль/дм^3 КВЭ, находят по формуле

$$C_и = \frac{C_т \cdot V_3}{V_4}, \quad (А.2)$$

где V_3 – объём раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, см^3;

V_4 – объём раствора йода, отобранный пипеткой , см^3.

А.6 Расчет погрешности приготовления вспомогательных растворов

А.6.1 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления раствора дихромата калия с молярной концентрацией 0,0200 моль/дм^3 КВЭ $\Delta_д$, моль/дм^3 КВЭ, проводят по формуле

$$\Delta_д = C_д \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_5}}{V_5}\right)^2}, \quad (А.3)$$

где Δ_μ – предельное отклонение массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества, приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;

Δm – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески дихромата калия, г;

Δ_{V_5} – предельное отклонение вместимости мерной колбы от номинального значения, $см^3$;

V_5 – вместимость мерной колбы, $см^3$.

Предел возможных значений погрешности приготовления раствора дихромата калия с молярной концентрацией 0,0200 моль/$дм^3$ КВЭ равен

$$\Delta_д = 0{,}02 \sqrt{(\frac{0{,}1}{100})^2 + (\frac{0{,}0002}{0{,}4904})^2 + (\frac{0{,}5}{500})^2} = 0{,}000029 \text{ моль/дм}^3 \text{ КВЭ}.$$

А.6.2 Расчет предела возможных значений погрешности установления молярной концентрации раствора тиосульфата натрия $\Delta_т$, моль/$дм^3$ КВЭ, проводят по формуле

$$\Delta_т = C_т \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_д}{C_д})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_2}}{V_2})^2}, \qquad (А.4)$$

где Δ_{V_1} – предельное отклонение объема V_1 от номинального значения, $см^3$.

Δ_{V_2} – предельное отклонение объема V_2 от номинального значения, $см^3$.

Предел возможных значений погрешности установления молярной концентрации раствора тиосульфата натрия равен:

$$\Delta_т = 0{,}02 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}000029}{0{,}0200})^2 + (\frac{0{,}04}{10})^2 + (\frac{0{,}1}{10})^2} = 0{,}00022 \text{ моль/дм}^3 \text{ КВЭ}.$$

А.6.3 Расчет предела возможных значений погрешности установления молярной концентрации раствора йода $\Delta_и$, моль/$дм^3$ КВЭ, проводят по формуле

$$\Delta_и = C_и \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_т}{C_т})^2 + (\frac{\Delta_{V_3}}{V_3})^2 + (\frac{\Delta_{V_4}}{V_4})^2}, \qquad (А.5)$$

где Δ_{V_3} – предельное отклонение объема V_3 от номинального значения, $см^3$;

Δ_{V_4} – предельное отклонение объема V_4 от номинального значения, $см^3$.

Предел возможных значений погрешности приготовления раствора йода с молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3 КВЭ равен:

$$\Delta_и = 0{,}02 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}00022}{0{,}02})^2 + (\frac{0{,}04}{10})^2 + (\frac{0{,}1}{10})^2} = 0{,}00031 \text{ моль/дм}^3 \text{ КВЭ}.$$

А.7 Процедура приготовления аттестованных растворов

А.7.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-S

А.7.1.1 Для приготовления раствора АР1-S из сульфида натрия выбирают крупные прозрачные кристаллы с едва заметным зеленоватым или сероватым оттенком (мутные мелкие кристаллы непригодны), ополаскивают дистиллированной водой для удаления следов серы и сульфатов с поверхности и отжимают фильтрованной бумагой.

Взвешивают 0,4 г обработанных кристаллов сульфида натрия, помещают во флакон из темного стекла, растворяют в 25 см^3 раствора гидроксида натрия, 0,04 моль/дм^3, затем добавляют 25 см^3 глицерина и тщательно перемешивают.

Массовая концентрация сульфид-ионов в растворе АР1-S примерно должна составлять 1000 мг/см^3. Точную концентрацию сульфид-ионов в полученном растворе устанавливают йодометрическим методом, как описано в А.7.2.

А.7.1.2 При отсутствии сульфида натрия аттестованный раствор АР1-S можно получить из нерастворимых в воде сульфидов.

Для получения раствора сульфида натрия из нерастворимого в воде сульфида используют установку, изображенную на рисунке (см. 10.5).

В склянку для отдувки **2** помещают 2,0 г сульфида магния (или 3,0 г сульфида марганца, или 3,5 г сульфида цинка), 35 см^3 дистиллированной воды, перемешивают, затем добавляют 25 см^3 10 %-ного раствора ацетата кадмия и вновь перемешивают. Насыщают систему азотом в течение 2 мин, подавая газ через блок регулировки расхода газа **1**. Затем приливают 2 см^3 раствора соляной кислоты (2:1) и продувают азотом 10 мин для удаления сульфитов в виде диоксида серы. После этого добавляют еще 10 см^3 раствора соляной кислоты (2:1) и отдувают сероводород в течение 1 часа, используя в качестве поглотительной склянки **3** цилиндр вместимостью 100 см^3, содержащий 50 см^3 раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм^3. После отдувки доводят объем поглотительного раствора в цилиндре до 100 см^3 глицерином, закрывают пробкой, тщательно перемешивают (не встряхивая), переносят раствор в темную склянку и плотно закрывают.

Точную концентрацию сульфид-ионов в растворе устанавливают согласно А.7.2.

А.7.2. Установление точной концентрации сульфид-ионов в аттестованном растворе АР1-S

В колбу с пробкой вместимостью 250 см^3 наливают 70 см^3 дистиллированной воды, пипеткой с одной отметкой добавляют 25,0 см^3 раствора йода, 10 см^3 соляной кислоты (2:1) и пипеткой с одной отметкой приливают 5,0 см^3 полученного раствора сульфида натрия. Колбу закрывают пробкой, перемешивают и помещают в темное место. Через 5 мин оттитровывают избыток йода раствором тиосульфата натрия до бледно-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 см^3 раствора крахмала и продолжают титрование по каплям до обесцвечивания раствора. Если после добавления раствора сульфида натрия йод обесцветился, следует повторить определение с меньшим количеством раствора сульфида, отобранным градуированной пипеткой вместимостью 2 см^3.

Массовую концентрацию сульфид-ионов C_1, мкг/см^3, находят по формуле:

$$C_1 = \frac{(C_и \cdot V_6 - C_т \cdot V_7) \cdot 16{,}03 \cdot 1000}{V_8}, \qquad (А.6)$$

где V_6 – объем раствора йода, отобранный пипеткой, см^3;

V_7 – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование избытка раствора йода, см^3;

16,03 – масса моля КВЭ сульфид-иона, г/моль;

V_8 – объем раствора сульфида натрия, отобранный для титрования, см^3.

А.7.3 Приготовление аттестованного раствора АР2-S

Объем раствора АР1-S, который необходимо взять для получения 100 см^3 аттестованного раствора АР2-S ,V_9, см^3, рассчитывают по формуле

$$V_9 = \frac{100 \cdot 40}{C_1} = \frac{4000}{C_1}, \qquad (А.7)$$

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 наливают 70 см^3 гидроксида натрия 0,04 моль/дм^3, приливают рассчитанный объем аттестованного раствора АР1-S градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3, опуская пипетку до уровня жидкости в колбе, доводят объем раствора в колбе до метки раствором гидроксида натрия и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию сульфид-иона 40,0 мкг/см^3.

А.7.4 Приготовление аттестованного раствора АР3-S

Объем раствора АР1-S, который необходимо взять для получения 100 $см^3$ аттестованного раствора АР3-S ,V_{10}, $см^3$, рассчитывают по формуле

$$V_{10} = \frac{100 \cdot 10}{C_1} = \frac{1000}{C_1}, \qquad (А.8)$$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ наливают 70 $см^3$ гидроксида натрия 0,04 моль/$дм^3$, приливают рассчитанный объем аттестованного раствора АР1-Sr радуированной пипеткой вместимостью 1 или 2 $см^3$, опуская пипетку до уровня жидкости в колбе, доводят объем раствора в колбе до метки раствором гидроксида натрия и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию сульфид-иона 10,0 мкг/$см^3$.

А.8 Расчет погрешности приготовления аттестованных растворов

А.8.1 Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации раствора АР1-S Δ_1, мкг/$см^3$, проводят по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_т}{C_т}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_и}{C_и}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_6}}{V_6}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_7}}{V_7}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_8}}{V_8}\right)^2}, \qquad (А.9)$$

где Δ_{V_6} – предельное отклонение объема V_6 от номинального значения, $см^3$;

Δ_{V_7} – предельное отклонение объема V_7 от номинального значения, $см^3$;

Δ_{V_8} – предельное отклонение объема V_8 от номинального значения, $см^3$.

Предел возможных значений погрешности установления массовой концентрации аттестованного раствора АР1-S равен

$$\Delta_1 = 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}00022}{0{,}02}\right)^2 + \left(\frac{0{,}00031}{0{,}02}\right)^2 + \left(\frac{0{,}06}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{5}\right)^2} = 22 \text{ мкг/см}^3.$$

А.8.2 Расчет погрешности приготовления раствора АР2-S Δ_2, мкг/$см^3$, проводят по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_9}}{V_9}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{11}}}{V_{11}}\right)^2}, \qquad (А.10)$$

где C_2 – приписанное раствору значение массовой концентрации сульфид-иона, мкг/см^3;

Δ_{V_9} – предельное отклонение объема V_9 от номинального значения, см^3;

$\Delta_{V_{11}}$ – предельное отклонение вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_{11} – вместимость мерной колбы, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-S равен

$$\Delta_2 = 40 \cdot \sqrt{(\frac{22}{1000})^2 + (\frac{0,05}{4,0})^2 + (\frac{0,2}{100})^2} = 1,01 \text{ мкг/см}^3.$$

А.8.3 Расчет погрешности приготовления раствора АР3-S Δ_3, мкг/см^3, проводят по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_2}{C_2})^2 + (\frac{\Delta_{V_{10}}}{V_{10}})^2 + (\frac{\Delta_{V_{12}}}{V_{12}})^2}, \qquad (А.11)$$

где C_3 – приписанное раствору значение массовой концентрации сульфид-иона, мкг/см^3;

$\Delta_{V_{10}}$ – предельное отклонение объема V_{10} от номинального значения, см^3;

$\Delta_{V_{12}}$ – предельное отклонение вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_{12} – вместимость мерной колбы, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-S равен

$$\Delta_3 = 10 \cdot \sqrt{(\frac{22}{1000})^2 + (\frac{0,01}{1,0})^2 + (\frac{0,2}{100})^2} = 0,24 \text{ мкг/см}^3$$

А.9 Требования безопасности

А.9.1 Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

А.9.2 Приготовление растворов сульфида натрия следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

А.9.3 Оператор, получающий раствор сульфида натрия с использованием сжатого азота, должен знать и соблюдать правила безопасности при работе со сжатыми газами.

А.10 Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее года.

А.11 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации сульфид-иона в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.12 Условия хранения

А.12.1 Аттестованный раствор АР1-S хранят в плотно закрытой посуде в холодильнике не более 3 суток.

А.12.2 Аттестованный раствор АР2-S хранят не более 2 часов.

А.12.3 Аттестованный раствор АР3-S хранят не более 1 часа.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 222-66-68
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений № 179.24-2010

Методика выполнения измерений массовой доли сульфидной серы в донных отложениях фотометрическим методом с N,N-диметил-n-фенилендиамином,

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт

и регламентированная РД 52.24.525-2011. Массовая доля сульфидной серы в донных отложениях Методика выполнения измерений фотометрическим методом с N,N-диметил-n-фенилендиамином,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

1 В результате аттестации установлено, что методика выполнения измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 – 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой доли сульфидной серы X, мкг/г с.о.	Показатель повторяемости среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/г с.о.	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/г с.о.	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/г с.о.	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/г с.о.
От 5 до 600 включ.	0,11·X	0,11·X	1+0,068·X	1+0,22·X

Таблица 2 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой доли сульфидной серы X, мкг/г с.о.	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мкг/г с.о.	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, мкг/г с.о.
От 5 до 600 включ.	0,30·X	0,30·X

2 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.525-2011.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи свидетельства 20.09.2010.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru