МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.520 - 2011

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЦИАНИДОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С НИКОТИНАМИДОМ

Ростов-на-Дону
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИК Л.В. Боева, канд. хим. наук, О.А. Михайленко, Е.Л. Селютина

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 25.04.2011
ГУ «НПО «Тайфун»

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 26.04.2011

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 520.01.00175-2011 от 11.09.2010 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.520-2011 от 29.04.2011

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 4
4.3 Дополнительное оборудование, реактивы и материалы для получения гипохлорита натрия 5
5 Метод измерений 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6
7 Требования к квалификации операторов 6
8 Условия выполнения измерений 7
9 Отбор и хранение проб 7
10 Подготовка к выполнению измерений 7
10.1 Приготовление растворов и реактивов 7
10.2 Приготовление градуировочных растворов 9
10.3 Установление градуировочной зависимости 10
10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики 11
11 Выполнение измерений 12
11.1 Выполнение измерений массовой концентрации токсичных цианидов 12
11.2 Выполнение измерений массовой концентрации общих цианидов 15
11.3 Мешающие влияния и их устранение 15
12 Вычисление результатов измерений 15
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 17
13.1 Общие положения 17
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 17
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 18
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 19

Приложение А (обязательное) Получение концентрированного раствора гипохлорита натрия 20

Приложение Б (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов тиоцианата калия АР1-CN и АР2-CN для установления градуировочных характеристик приборов при выполнении измерений массовой концентрации цианидов фотометрическим методом 24

Приложение В (обязательное) Определение поправочного коэффициента для учета потерь цианидов при отдувке из воды 28

Приложение Г (обязательное) Методика приготовления аттестованных растворов гексацианоферрата калия АР3-CN и АР4-CN для контроля точности измерений массовой концентрации цианидов фотометрическим методом 29

Введение

Цианиды (соединения, содержащие группу –CN) в бытовых сточных водах отсутствуют и попадают в природные воды исключительно в результате загрязнения промышленными сточными водами, преимущественно металлургических, химических производств и рудообогатительных фабрик. Неорганические цианиды являются весьма токсичными как для человека, так и для гидробионтов, что и обусловливает необходимость контроля их содержания в природных и сточных водах.

Различают цианиды свободные, простые, комплексные, а также органические (циангидрины и нитрилы). По степени токсичности они неравноценны. Наибольшую опасность представляют свободные и простые цианиды (т.е. циановодородная кислота HCN, цианид-ион, малорастворимые в нейтральной среде, но растворимые при подкислении, цианиды металлов) и наиболее лабильные комплексные цианиды.

Циановодородная кислота является весьма слабой (pK = 9,2), вследствие чего растворимые простые цианиды существуют в природных водах преимущественно в виде недиссоциированной формы HCN.

Комплексные цианиды имеют разную степень устойчивости и, соответственно, их опасность различна. Комплексные соединения кобальта (III), железа и некоторых других металлов (платина, палладий, золото) настолько прочны, что в природной среде выделение из них свободных цианидов маловероятно. Трансформация этих соединений преимущественно идет по пути окисления в малотоксичные цианаты, которые далее окисляются до CO_2 и N_2 или NH_4^+. В разбавленных растворах при достаточно большой интенсивности ультрафиолетового излучения комплексы железа могут медленно разлагаться с выделением HCN; однако, скорость выделения циановодородной кислоты, как правило не превышает скорости биохимического окисления, поэтому накопления свободных цианидов из этого источника не происходит. Менее прочные комплексные цианиды металлов при определенных условиях могут высвобождать свободные цианиды сравнительно легко и поэтому представляют большую опасность.

В связи с вышеизложенным, определение цианидов обычно включает раздельное определение токсичных (свободных и легкоразлагаемых) цианидов и их общего содержания, включающего и трудноразлагаемые комплексные цианиды. Однако даже при этом наиболее прочные цианиды (например, цианокобальтат) разлагаются лишь частично. Полное разложение цианокобальтата достигается лишь при УФ-облучении, однако, поскольку он встречается редко и в малых количествах, потерями за счет неполного разложения обычно пренебрегают.

Органические цианосодержащие соединения – нитрилы, устойчивые в водных растворах циангидрины или цианамиды, как правило, в условиях определения неорганических цианидов не разлагаются с выделением HCN или CN^- и их определение проводится специфическими методами.

Понижение концентрации цианидов в воде связано в основном с процессами окисления, биохимической деградации и осаждения в виде трудно растворимых соединений.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) цианидов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,07 мг/дм^3, так и рыбохозяйственного значения - 0,05 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЦИАНИДОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С НИКОТИНАМИДОМ

Дата введения – 2011-06-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации токсичных (легкоразлагаемых) и общих цианидов в диапазоне от 0,005 мг/дм^3 до 0,300 мг/дм^{3}в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом.

1.2 Допускается выполнение измерений в пробах с массовой концентрацией цианидов, превышающей 0,300 мг/дм^3 при разбавлении пробы дистиллированной водой, таким образом, чтобы концентрация цианидов в разбавленной пробе находилась в пределах указанного в 1.1 диапазона концентраций.

1.3 Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

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 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

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.

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы, приведены в разделах 4, Б.3, Б.4 (приложение Б) и В.3, В.4 (приложение В).

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 массовой концентрации цианидов, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации цианидов, X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,005 до 0,300 включ.	0,0001+0,011·X	0,0008+0,020·X	0,0003+0,027·X	0,0014+0,046·X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией цианидов свыше 0,300 мг/дм^3 после соответствующего разбавления границы погрешности измерений ($\pm\Delta$) массовой концентрации цианидов в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta=(\pm\Delta_1)\cdot\eta, \qquad (1)$$

где $\pm\Delta_1$ - показатель точности измерения массовой концентрации в разбавленной пробе, рассчитанный согласно таблице 1;

η - степень разбавления.

Предел обнаружения цианидов составляет 0,003 мг/дм^3.

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-3, КФК-2, 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 наибольшим пределом взвешивания 200 г.

4.1.4 pH-метр или иономер любого типа (pH-150, pH-155, Экотест-2000, Анион-410 и др.) с комплектом электродов.

4.1.5 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов роданида (тиоцианат-ионов) ГСО 7958-2001 (далее - ГСО).

4.1.6 Колбы мерные 2 класса точности по ГОСТ 1770-74 исполнения 2, 2а вместимостью: 25 $см^3$ – 12 шт., 50 $см^3$ – 1 шт., 100 $см^3$ – 4 шт., 200 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.7 Пипетки градуированные 2 класса точности, исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ – 5 шт., 2 $см^3$ – 2 шт., 5 $см^3$ – 5 шт., 10 $см^3$ – 4 шт.

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

4.1.9 Бюретка не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29251-91 вместимостью: 25 $см^3$ - 1 шт.

4.1.10 Цилиндры мерные исполнения 1,3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 $см^3$ – 4 шт., 25 $см^3$ – 1 шт., 100 $см^3$ – 2 шт.

4.1.11 Установка из стекла для отдувки цианидов: круглодонная колба К-1 вместимостью 250 $см^3$ с конусным шлифом 29/32, насадка к склянке для промывания газов типа СН с конусным шлифом 29/32, каплеулови-

тель, склянка для промывания газов исполнения СПЖ вместимостью 250 $см^3$ по ГОСТ 25336-82, поглотительный сосуд (цилиндр мерный исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$ и пипетка Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 , либо поглотитель с пористой пластиной, либо поглотитель Рихтера).

4.1.12 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ – 2 шт., 100 $см^3$ – 2 шт., 400 $см^3$ – 1 шт., 600 $см^3$ – 4 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.13 Мензурки по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 250 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.14 Колбы конические Кн-2, ТХС по ГОСТ 25336-82 с притертыми пробками вместимостью: 25 $см^3$ – 12 шт., 250 $см^3$ – 3 шт.

4.1.15 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 4 шт.

4.1.16 Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 - 2 шт.

4.1.17 Шпатель по ГОСТ 9147-80.

4.1.18 Микрокомпрессор аквариумный с расходом не менее 0,5 $дм^3$/мин.

4.1.19 Вакуумный насос любого типа (далее - вакуум-насос); например, водоструйный насос по ГОСТ 25336-82.

4.1.20 Баня водяная терморегулируемая, например баня четырехместная водяная ЛАБ ТБ-4.

4.1.21 Ротаметр РМФК-0,1 ГУЗ по ТУ 4213-002-48318935-99 или другого типа с диапазоном измерения воздушного потока от 100 $см^3$/мин.

4.1.22 Эксикатор по ГОСТ 25336-82.

4.1.23 Холодильник бытовой.

4.1.24 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.25 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

4.1.26 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб вместимостью 0,25 $дм^3$.

4.1.27 Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью 0,25 $дм^3$, 0,5 $дм^3$, и 1,0 $дм^3$.

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

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Калий роданистый (тиоцианат калия) по ГОСТ 4139-75, ч.д.а. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Калий железосинеродистый (гексацианоферрат (III) калия) по ГОСТ 4206-75, ч.д.а.

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

4.2.4 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

4.2.5 Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, ч.д.а.

4.2.6 Натрий углекислый кислый (гидрокарбонат натрия) по ГОСТ 4201-79, х.ч.

4.2.7 Натрий уксуснокислый 3-водный (ацетат натрия) по ГОСТ 199-78, ч.д.а.

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

4.2.9 Цинк уксуснокислый 2-водный (ацетат цинка) по ГОСТ 5823-78, ч.д.а.

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

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

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

4.2.13 Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, ч.д.а.

4.2.14 Никотиновой кислоты амид (никотинамид) по ТУ 6-09-08-852-82, ч.

4.2.15 Натрий N-хлор-п-толуолсульфамид (хлорамин Т) 1-водный, по ТУ 6-09-11-1218-79, ч. или натрия гипохлорит, полученный в соответствии с приложением А.

4.2.16 Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, ч.д.а.

4.2.17 Олово (II) хлорид, 2-водное по ТУ 6-09-5393-88, ч.

4.2.18 Кальций окись по ГОСТ 8677-76, ч.

4.2.19 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.20 Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.

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

4.3 Дополнительное оборудование, реактивы и материалы для получения гипохлорита натрия

4.3.1 Воронка капельная по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ - 1 шт.

4.3.2 Склянки для промывания газов СН-1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 $см^3$ - 2 шт.

4.3.3 Склянка для промывания газов СН-2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 200 $см^3$ – 1 шт.

4.3.4 Колба для перегонки (колба круглодонная с отводом), тип КП, исполнение 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 $см^3$ - 1 шт.

4.3.5 Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации цианидов фотометрическим методом основано на превращении цианидов под действием активного хлора в хлорциан, реагирующий с никотинамидом с образованием интенсивно окрашенного полиметинового красителя.

Максимум оптической плотности красителя наблюдается при 400-402 нм.

Выделение из воды и концентрирование легкоразлагаемых цианидов и циановодородной кислоты проводится путем отдувки HCN из горячего раствора в присутствии уксуснокислого буферного раствора (pH 4) и поглощении ее щелочью.

Общие цианиды выделяют из воды и концентрируют путем отдувки из сильнокислой среды в присутствии сульфата меди и хлорида олова (II).

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации цианидов в пробах природных и очищенных сточных вод 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 к 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 Получение гипохлорита натрия, а также концентрирование и определение цианидов следует проводить при включенной вытяжной вентиляции.

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 2 лет 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 и хранение проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 0,25 $дм^3$.

Пробы помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой. Если анализ не может быть произведен в день отбора пробы, ее консервируют, добавляя на каждые 100 $см^3$ пробы 3 $см^3$ раствора ацетатов кадмия и цинка и 2 $см^3$ раствора гидроксида натрия, 2 моль/$дм^3$. Хранить пробу до анализа следует при температуре 3-6 °С не более 5 суток. Незаконсервированную пробу допустимо хранить при температуре 3-6 °С не более суток.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор ацетата кадмия и ацетата цинка

Растворяют 100 г ацетата кадмия и 100 г ацетата цинка в 1 $дм^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив.

10.1.2 Ацетатный буферный раствор, pH 4,0±0,1

Помещают в мензурку вместимостью 1 $дм^3$ 136 г ацетата натрия, добавляют 500 $см^3$ дистиллированной воды, затем приливают 360 $см^3$ ледяной уксусной кислоты и перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения. Доводят раствор в мензурке дистиллированной водой до объема 1000 $см^3$ и вновь тщательно перемешивают. Проверяют pH буфер-

ного раствора по pH-метру, корректируя при необходимости добавлением ацетата натрия или уксусной кислоты.

Раствор хранят в плотно закрытой склянке темного стекла в течение месяца при комнатной температуре и в течение 3 месяцев при температуре от 4 °С - 6 °С.

10.1.3 Раствор гидроксида натрия, 2 моль/дм^3

Растворяют 40 г гидроксида натрия в 500 см^3 дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.1.4 Раствор гидроксида натрия, 0,2 моль/дм^3

Растворяют 4 г гидроксида натрия в 500 см^3 дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

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

К 500 см^3 дистиллированной воды приливают 10 см^3 раствора гидроксида натрия, 2 моль/дм^3 и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.1.6 Раствор гидрокарбоната натрия, 1 моль/дм^3

Растворяют 42 г гидрокарбоната натрия в 500 см^3 дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.1.7 Раствор никотинамида, 12%-ный

Растворяют 6 г никотинамида в 44 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в холодильнике не более 10 дней.

10.1.8 Раствор хлорамина Т, 1%-ный

Растворяют 1 г хлорамина Т в 99 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в темной плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 дней. Для приготовления раствора не допускается использовать препарат хлорамина Т с истекшим сроком хранения.

10.1.9 Раствор сульфата меди, 200 г/дм^3

Помещают в мензурку вместимостью 250 см^3 50 г сульфата меди, добавляют дистиллированной воды до объема 250 см^3 и перемешивают до растворения. Раствор устойчив.

10.1.10 Раствор хлорида олова, 35 %-ный

Помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$ 25 г хлорида олова, добавляют 5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, 36 $см^3$ дистиллированной воды и перемешивают. При хранении в плотно закрытой склянке в холодильнике раствор устойчив в течение 2 недель.

10.1.11 Гипохлорит натрия, концентрированный раствор

Получение концентрированного раствора гипохлорита натрия приведено в приложении А.

10.1.12 Раствор гипохлорита натрия, 0,015 % активного хлора

1,0 $см^3$ концентрированного раствора гипохлорита смешивают с раствором гидроксида натрия, 0,04 моль/$дм^3$, объем которого равен $10 \cdot (C_{ах} - 0{,}015)$ $см^3$, где $C_{ах}$ - массовая доля активного хлора в концентрированном растворе гипохлорита. При хранении в темной плотно закрытой склянке в холодильнике раствор устойчив не более суток.

10.1.13 Суспензия оксида кальция

В стакан помещают 100 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 1,0 г оксида кальция и перемешивают. Полученную суспензию переносят в склянку для промывания газов СПЖ вместимостью 250 $см^3$.

10.1.14 Раствор дихромата калия, 2%-ный

В 50 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 1,0 г дихромата калия. Хранят раствор в склянке темного стекла с притертой пробкой не более 6 мес.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией тиоцианат-иона 1,00 мг/$см^3$, что соответствует 0,448 мг/$см^3$ цианид -- иона. Вскрывают ампулу ГСО и ее содержимое переносят в сухую чистую градуированную пробирку. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией цианид-ионов 0,0202 мг/$см^3$ (20,2 мкг/$см^3$) отбирают 4,50 $см^3$ образца с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 $см^3$ и переносят его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в плотно закрытой склянке темно-

го стекла при комнатной температуре не более недели, в холодильнике – в течение 2 недель.

10.2.2 Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией цианид - ионов 2,0 мкг/см^3 с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 10 см^3 отбирают 10,0 см^3 градуировочного раствора с массовой концентрацией цианид-ионов 0,0200 мг/см^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки раствором гидроксида натрия 0,04 моль/дм^3 и перемешивают. Раствор используют в течение рабочего дня.

10.2.3 Если массовая концентрация тиоцианат – ионов в ГСО не равна точно 1,00 мг/см^3, рассчитывают массовую концентрацию цианид – ионов в полученных градуировочных растворах в соответствии с концентрацией конкретного образца.

10.2.4 При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор тиоцианат – ионов, приготовленный из тиоцианата калия. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении Б.

10.3 Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 25 см^3 приливают по 20 см^3 раствора гидроксида натрия, 0,04 моль/дм^3, с помощью градуированных пипеток 1 и 5 см^3 приливают 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,5 см^3 градуировочного раствора тиоцианата калия с массовой концентрацией цианид-ионов 2,0 мкг/см^3, доводят объемы растворов в колбах до метки раствором гидроксида натрия, 0,04 моль/дм^3. Содержание цианид-ионов в полученных образцах составляет 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 9,0 мкг.

С помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 10 см^3 отбирают по 10,0 см^3 каждого из полученных растворов, помещают их в сухие конические колбы вместимостью 25 см^3 и проводят определение цианидов согласно 11.1.3-11.1.4. Одновременно выполняют холостой опыт, используя 10 см^3 раствора гидроксида натрия, 0,04 моль/дм^3.

Оптическую плотность градуировочных образцов с содержанием цианид-ионов от 0,5 мкг до 4,0 мкг измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 3 см, образцы с концентрацией от 3,0 мкг до 9,0 мкг – в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта измеряют в обеих кюветах. Значения оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности градуировочных образцов.

Градуировочную зависимость оптической плотности образцов от массовой концентрации цианид-ионов для каждого из диапазонов измерений рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при замене измерительного прибора, использовании новой партии хлорамина Т или никотинамида, но не реже 1 раза в год.

10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.4.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении нового буферного раствора, раствора хлорирующего агента или никотинамида. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 10.3 (не менее трёх для каждой градуировочной зависимости). Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении условий:

$$|X-C| \leq d, \qquad (2)$$

где X – результат контрольного измерения содержания цианид-ионов в градуировочном образце, мкг;

C – приписанное градуировочному образцу значение содержания цианид-ионов, мкг;

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

Допускается проводить контроль стабильности градуировочной характеристики для одной зависимости, если другая зависимость не будет использована для расчета концентрации цианидов в анализируемых пробах воды.

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 (2), устанавливают новую градуировочную зависимость.

Таблица 2 - Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями содержания цианидов в образцах при контроле стабильности градуировочной зависимости

Приписанное значение содержания цианидов в образце, мкг	Допустимое расхождение d, мгг
0,5	0,09
1,0	0,10
2,0	0,12
3,0	0,14
4,0	0,16
5,0	0,18
6,0	0,20
7,0	0,22
9,0	0,26

10.4.2 При выполнении условия (2) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации цианидов 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.

11 Выполнение измерений

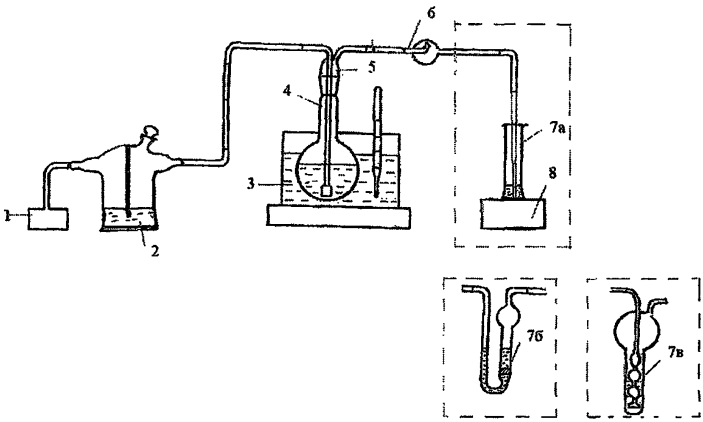
11.1 Выполнение измерений массовой концентрации токсичных цианидов

11.1.1 Собирают установку для отдувки цианидов, схема которой представлена на рисунке 1.

В качестве поглотительного сосуда могут быть использованы мерный цилиндр вместимостью 10 $см^3$, в который почти до дна цилиндра опущена стеклянная трубка диаметром 5-6 мм с сильно оттянутым концом (пипетка Пастера), либо поглотитель с пористой пластиной, либо поглотитель Рихтера.

При использовании цилиндра для подачи воздуха может использоваться только микрокомпрессор аквариумный. Если в качестве поглотительного сосуда используются поглотитель с пористой пластиной или поглотитель Рихтера, может использоваться как микрокомпрессор, так и вакуум-насос, который подсоединяется к выходному отростку поглотителя. Элементы установки соединяются стеклянными или тефлоновыми труб-

ками, которые пристыковываются друг к другу и к элементам установки отрезками трубок из силиконовой резины подходящего диаметра.



1-микрокомпрессор; 2 – склянка для промывания газов СПЖ; 3 – водяная баня с терморегулятором; 4 – круглодонная колба; 5 - насадка к склянке для промывания газов СН; 6 - каплеуловитель; 7 – поглотительный сосуд (7а - цилиндр мерный с пипеткой Пастера, 7б – поглотитель с пористой пластиной, 7в – поглотитель Рихтера); 8 – подставка

Рисунок 1 - Схема установки для отдувки цианидов

Для очистки воздуха используется склянка СПЖ, в которую помещают насыщенный раствор оксида кальция. Если насадка, через которую подается воздух в колбу для отдувки, не имеет на конце шарика с отверстиями, к ней следует присоединить керамический распылитель для аквариумного микрокомпрессора, промытый раствором соляной кислоты и дистиллированной водой.

Скорость продувки устанавливают от 180 до 200 $см^3$/мин. Измерение скорости воздушного потока проводится ротаметром на выходе из каплеуловителя, если используется микрокомпрессор, или на входе склянки СПЖ, если используется вакуум-насос.

11.1.2 Мерным цилиндром вместимостью 100 $см^3$ отбирают 100 $см^3$ анализируемой воды, помещают ее в круглодонную колбу для отдувки вместимостью 250 $см^3$, Если проба была законсервирована, то перед отбо-

ром аликвоты нужно тщательно, не менее 3 мин, перемешивать пробу и отобрать дополнительно еще 5 $см^3$ пробы для учета разбавления её за счет добавления консервантов. Законсервированную пробу нейтрализуют соляной кислотой (1:1) до pH 5-6 по универсальной индикаторной бумаге. Добавляют 10 $см^3$ ацетатного буферного раствора, соединяют элементы установки, опускают круглодонную колбу в водяную баню, нагретую до температуры от 92 °С до 95 °С, включают микрокомпрессор или вакуумнасос и проводят отдувку в течение 40 мин, поглощая выделяющуюся HCN в поглотительном сосуде, куда предварительно приливают 4,0 $см^3$ раствора гидроксида натрия, 0,20 моль/$дм^3$.

11.1.3 Полученный концентрат из поглотительного сосуда количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, обмывая стенки поглотительного сосуда дистиллированной водой, доводят до метки этим же раствором и перемешивают. Затем пипеткой с одной отметкой вместимостью 10 $см^3$ отбирают 10,0 $см^3$ полученного раствора, переносят его в сухую коническую колбу вместимостью 25 $см^3$, добавляют 3,0 $см^3$ раствора гидрокарбоната натрия, 2 $см^3$ раствора никотинамида, закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Затем добавляют 0,4 $см^3$ раствора гипохлорита натрия с концентрацией активного хлора 0,015 % (или 0,4 $см^3$ раствора хлорамина Т с концентрацией активного хлора 1 %), сразу же закрывают пробкой и выдерживают 25 мин.

Одновременно с серией анализируемых проб выполняют обработку холостой пробы (без отгонки), используя 10 $см^3$ раствора гидроксида натрия 0,04 моль/$дм^3$.

11.1.4 Через 25 мин измеряют оптическую плотность анализируемых и холостой проб относительно дистиллированной воды на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 400-402 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 3 см или 1 см в зависимости от интенсивности окраски пробы. Величину оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

11.1.5 Если измеренная оптическая плотность превышает таковую для последней точки градуировочной зависимости, отбирают меньшую аликвоту концентрата (от 2,0 до 5,0 $см^3$), доводят до объема 10 $см^3$ дистиллированной водой и проводят повторное измерение. Если и в этом случае оптическая плотность пробы выйдет за пределы градуировочной зависимости, следует повторить определение, разбавляя исходную пробу воды таким образом, чтобы концентрация цианидов в разбавленной пробе была в пределах от 0,10 до 0,30 мг/$дм^3$.

11.2 Выполнение измерений массовой концентрации общих цианидов

11.2.1 Мерным цилиндром вместимостью 100 $см^3$ отбирают 100 $см^3$ анализируемой воды и помещают ее в круглодонную колбу для отдувки вместимостью 250 $см^3$. Если проба была законсервирована, то перед отбором аликвоты нужно тщательно, не менее 3 мин, перемешивать пробу и отобрать дополнительно еще 5 $см^3$ пробы для учета разбавления её за счет добавления консервантов. Добавляют 10 $см^3$ раствора сульфата меди 200 $г/дм^3$, 2 $см^3$ 35 %-ного раствора хлорида олова и 10 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, соединяют элементы установки, опускают круглодонную колбу в водяную баню, нагретую до температуры от 92 °С до 95 °С, включают микрокомпрессор или вакуум-насос и проводят отдувку в течение 60 мин, поглощая выделяющуюся HCN в поглотительном сосуде, куда предварительно приливают 4,0 $см^3$ раствора гидроксида натрия, 0,20 $моль/дм^3$.

Далее проводят измерение концентрации цианидов в соответствии с 11.1.3-11.1.5.

11.3 Мешающие влияния и их устранение

Мешающее влияние сульфидов устраняют добавлением солей кадмия и цинка при определении легкоразлагаемых цианидов, и добавлением соли меди при определении общих цианидов.

В случае присутствия в пробе трудно разлагаемого цианида меди (I), при определении общих цианидов в сточных водах к пробе добавляют для окисления 1 $см^3$ 2 %-ного раствора дихромата калия.

Формальдегид мешает определению цианидов, за счет образования циангидринов, которые при нагревании переходят в нитрилы, не отгоняющиеся из воды и не реагирующие с никотинамидом. Мешающее влияние формальдегида проявляется при концентрации превышающей концентрацию цианидов более чем в 500 раз.

При определении легкоразлагаемых соединений цианидов добавление солей цинка и кадмия предотвращает частичное разложение гексацианоферрат-ионов.

12 Вычисление результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию цианид-ионов X, $мг/дм^3$, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot b \cdot 1000}{V \cdot 1000}, \quad (3)$$

где С – содержание цианид-ионов, найденное по градуировочной зависимости, мкг;

V – объём аликвоты пробы воды, взятый для анализа, $см^3$;

b – поправочный коэффициент учитывающий потери цианидов в процессе отдувки.

Коэффициент b находят для конкретной установки в соответствии с приложением В. Ориентировочное значение коэффициента b при определении цианидов составляет 1,2.

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

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P=0,95), \quad (4)$$

где ±Δ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации цианидов, $мг/дм^3$ (см. таблицу 1).

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

12.3 Допустимо представлять результат в виде:

$$X \pm \Delta_л \ (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \quad (5)$$

где ± $\Delta_л$ – границы характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, $мг/дм^3$.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений 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 измерений.

12.4 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 повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности 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 повторяемости

13.2.1 Контроль повторяемости осуществляют для одной пробы из серии 10-12 рабочих проб. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют измерения в соответствии с разделом 11 одновременно в обеих аликвотах.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = \left| X_1 - X_2 \right|, \qquad (6)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных измерений массовой концентрации цианид-ионов X в пробе, мг/дм^3

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \qquad (7)$$

где σ_r – показатель повторяемости, мг/дм^3 (см. таблицу 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п . \qquad (8)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (8) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3{,}6 \cdot \sigma_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости, поступают в соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

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

Для цианидов проводится оперативный контроль процедуры выполнения измерений массовой концентрации общих цианидов; в качестве добавки при этом используется раствор гексацианоферрата калия (см. приложение Г).

13.3.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = \left| X' - X - C \right|, \qquad (9)$$

где X' – результат контрольного измерения массовой концентрации цианидов в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

X – результат измерения массовой концентрации цианидов в рабочей пробе, мг/дм^3;

C – величина добавки, мг/дм^3.

13.3.3 Норматив контроля К, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \qquad (10)$$

где $\Delta_{лх'}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений установленные в лаборатории при реализации методики, соот-

ветствующие массовой концентрации цианидов в пробе с добавкой, мг/дм^3;

$\Delta_{лх}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации цианидов в рабочей пробе, мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх'}=0,84\cdot\Delta_{х'}$ и $\Delta_{лх}=0,84\cdot\Delta_{х}$.

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \qquad (11)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11), 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, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$R= 2,77\sigma_R \qquad (12)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости методики, мг/дм^3 (см. таблицу 1).

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
(обязательное)

Получение концентрированного раствора гипохлорита натрия

А.1 Приготовление растворов и реактивов

А.1.1 Раствор тиосульфата натрия с молярной концентрацией количества вещества эквивалента (КВЭ) 0,1 моль/дм^3

Растворяют 25 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в 1 дм^3 дистиллированной воды, которую предварительно кипятят в течение 1-1,5 ч и охлаждают до комнатной температуры. Раствор используют не ранее, чем через 5 дней после приготовления. Хранят раствор в склянке из темного стекла. Точную концентрацию раствора тиосульфата натрия устанавливают в соответствии с А.2 не реже одного раза в месяц.

А.1.2 Раствор дихромата калия с молярной концентрацией 0,1000 моль/дм^3 КВЭ

Для приготовления раствора из навески 4,904 г дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$), предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение от 1 до 2 ч, переносят количественно в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до метки и перемешивают.

Хранят раствор дихромата калия в склянке с притертой пробкой в темном месте не более 6 мес.

А.1.3 Раствор иодида калия, 10%-ный

Растворяют 10 г иодида калия в 90 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в темной склянке до появления желтоватой окраски.

А.1.4 Раствор уксусной кислоты, 2 моль/дм^3

Растворяют 60 см^3 уксусной кислоты в 440 см^3 дистиллированной воды. Раствор устойчив.

А.1.5 Раствор соляной кислоты, (2:1)

Смешивают 2 части (по объему) концентрированной соляной кислоты с 1 частью дистиллированной воды. Раствор устойчив.

А.1.6 Раствор крахмала, 0,5 %-ный

0,25 г растворимого (рисового, пшеничного) крахмала перемешивают с 50 $см^3$ дистиллированной воды и нагревают до кипения. Раствор хранят до помутнения.

А.2 Установление точной концентрации раствора тиосульфата натрия

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ приливают 70 - 80 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют с помощью пипетки с одной отметкой 10 $см^3$ раствора дихромата калия, приливают мерным цилиндром 10 $см^3$ раствора иодида калия и 10 $см^3$ раствора соляной кислоты (2:1). Закрывают колбу пробкой и выдерживают в течение 5 мин в темном месте. Затем титруют пробу раствором тиосульфата натрия до слабо-желтой окраски, добавляют 1 $см^3$ раствора крахмала и вновь титруют до исчезновения окраски. Одновременно выполняют титрование холостой пробы.

Определение повторяют и при отсутствии расхождения в объемах титранта более 0,1 $см^3$, за результат принимают среднее арифметическое. Рассчитывают молярную концентрацию тиосульфата натрия в растворе по формуле

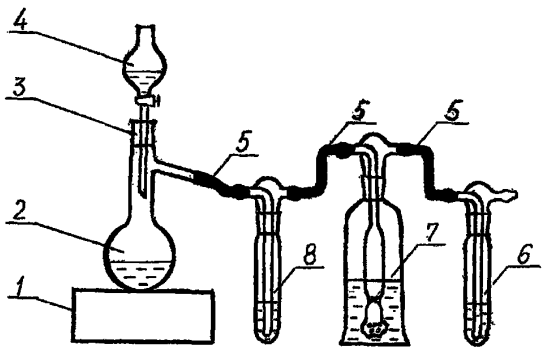
$$C_т = \frac{10 \cdot 0{,}1000}{V_т}, \qquad (А.1)$$

где $C_т$ - молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/$дм^3$, КВЭ;

$V_т$ - объем раствора тиосульфата, пошедший на титрование раствора дихромата калия, $см^3$.

А.3 Получение концентрированного раствора гипохлорита натрия

Для получения раствора гипохлорита натрия собирают установку, изображенную на рисунке А.1.



1 - электроплитка; 2 - колба круглодонная с отводом; 3 –резиновая пробка; 4 - капельная воронка; 5 - соединительные резиновые трубки; 6 - склянка с разбавленным раствором гидроксида натрия; 7 - склянка-приемник; 8 - склянка с безаммиачной водой

Рисунок А. 1 - Схема установки для получения гипохлорита натрия

Получение гипохлорита необходимо проводить в вытяжном шкафу. В круглодонную колбу с отводом помещают 25 г перманганата калия и закрывают ее резиновой пробкой, в которую вставлена капельная воронка с 50 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Колба с отводом с помощью резиновых (не силиконовых!) трубок соединяется с промывными склянками. Первая склянка заполняется 25 $см^3$ безаммиачной воды; во вторую (склянку-приемник) помещают 100 $см^3$ безаммиачной воды, содержащей около 4 г гидроксида натрия; в третью склянку добавляют немного разбавленного раствора гидроксида натрия в безаммиачной воде для улавливания хлора, не поглощенного в склянке-приемнике. Соединения должны быть выполнены так, чтобы длина резиновых трубок была минимальна.

При добавлении соляной кислоты к перманганату калия выделяется газообразный хлор, который, в основном, поглощается в склянке-приемнике. Чтобы избежать значительных потерь хлора следует обеспечить герметичность соединений элементов установки. При достаточно полном протекании реакции и поглощении хлора в склянке-приемнике можно получить раствор с концентрацией активного хлора от 2 % до 4 %

и более. Пропускание хлора ведут до практически полного прекращения его выделения (2-3 ч). Ускорить реакцию можно слабым нагреванием, но не следует допускать слишком бурного выделения хлора, поскольку он при этом не будет достаточно эффективно поглощаться в склянке-приемнике. При эффективном поглощении раствор в склянке-приемнике постепенно становится зеленовато-желтым.

По окончании реакции отсоединяют склянку-приемник, добавляют в нее понемногу сухой гидроксид натрия до исчезновения явной желтой окраски, затем добавляют еще 2 г гидроксида натрия и перемешивают. Приготовленный раствор гипохлорита хранят в темной склянке, упакованной в полиэтиленовый пакет, в холодильнике в течение года или более, периодически проверяя концентрацию активного хлора (2 раза в месяц). Аналогично можно поступить с раствором гипохлорита, получающимся в склянке (6), если массовая доля активного хлора в нем более 0,5 %, однако этот раствор будет менее устойчивым.

Примечание - Если соединения стеклянных и резиновых трубок, а также резиновой пробки с колбой, окажутся недостаточно герметичными, можно стыки замазать обычным детским пластилином.

А.4 Определение массовой доли активного хлора в концентрированном растворе гипохлорита

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ добавляют 80-90 $см^3$ дистиллированной воды, приливают пипеткой 2 $см^3$ раствора гипохлорита, 5 $см^3$ раствора иодида калия и 10 $см^3$ раствора уксусной кислоты. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски, затем добавляют 1 $см^3$ раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора. Одновременно выполняют титрование холостой пробы.

Определение повторяют и при отсутствии расхождения в объемах титранта более 0,1 $см^3$ за результат принимают среднее арифметическое. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, расхождение между которыми не превышает 0,1 $см^3$. Массовую долю активного хлора $C_{ах}$ в растворе, %, вычисляют по формуле

$$C_{ах} = 1,77 \cdot C_т \cdot V_т, \qquad (А.2)$$

где 1,77 – коэффициент, учитывающий все постоянные величины, применяемые для расчета.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов тиоцианата калия АР1-CN и АР2-CN для установления градуировочных характеристик приборов при выполнении измерений массовой концентрации цианидов фотометрическим методом

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов тиоцианата калия, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов при выполнении измерений массовой концентрации цианидов в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1 - Метрологические характеристики аттестованных растворов АР1-CN и АР2-CN

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованных растворов	
	АР1-CN	АР2-CN
Аттестованное значение массовой концентрации цианид-ионов, мг/см^3	4,480	0,448
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации цианид-ионов, мг/см^3, (P=0,95)	±0,046	±0,005

Б.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

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

Б.3.2 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см^3 – 2 шт.

Б.3.3 Пипетка с одной отметкой 2 класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью 10 см^3 – 1 шт.

Б.3.4 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм - 1 шт.

Б.3.5 Палочка стеклянная.

Б.3.6 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

Б.3.7 Полиэтиленовая (полипропиленовая) посуда для хранения аттестованных растворов.

Б.4 Исходные компоненты аттестованного раствора

Б.4.1 Калий роданистый (тиоцианат калия) по ГОСТ 4139-75, ч.д.а.

Б.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Б.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

Б.5.1 Для приготовления аттестованного раствора АР1-CN взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 1,6732-1,6734 г тиоцианата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение часа. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию тиоцианат-ионов 10,0 $мг/см^3$, что соответствует 4,48 $мг/см^3$ цианид-ионов.

Б.5.2 Для приготовления аттестованного раствора АР2-CN пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 $см^3$ раствора АР1-CN, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию цианид-ионов 0,448 $мг/см^3$.

Б.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Б.6.1 Аттестованное значение массовой концентрации цианид-ионов С, $мг/см^3$, в растворе АР1-CN рассчитывают по формуле

$$C = \frac{1000 \cdot m \cdot 26{,}02}{V \cdot 97{,}18}, \qquad (Б.1)$$

где m - масса навески тиоцианата калия, г;

V - вместимость мерной колбы, $см^3$;

26,02 - молярная масса цианид-ионов, г/моль;
97,18 - молярная масса тиоцианата калия, г/моль.

Б.6.2 Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-CN Δ, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta_m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}, \quad (Б.2)$$

где С - приписанное раствору значение массовой концентрации цианид-ионов, мг/см^3;

μ - массовая доля основного вещества (KSCN), приписанная реактиву квалификации «ч.д.а», %;

Δ_μ - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

Δ_m - предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-CN равен

$$\Delta = 4{,}48 \cdot \sqrt{(\frac{1{,}0}{99})^2 + (\frac{0{,}0004}{1{,}6733})^2 + (\frac{0{,}20}{100})^2} = 0{,}046 \text{ мг/см}^3.$$

Б.6.3 Аттестованное значение массовой концентрации цианид-иона в растворе АР2-CN C_1, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{C}{10}. \quad (Б.3)$$

Б.6.4 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованных растворов АР2-CN Δ_1, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta}{C})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}, \quad (Б.4)$$

где V_1 - номинальный объем раствора, отбираемый пипеткой, см^3;

Δ_{V_i} - предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, $см^3$

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-CN равен

$$\Delta_2 = 0{,}448 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}046}{4{,}48})^2 + (\frac{0{,}2}{100})^2 + (\frac{0{,}04}{10})^2} = 0{,}005 \text{ мг/см}^3.$$

Б.7 Требования безопасности

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

Б.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованный раствор может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее года.

Б.9 Требования к маркировке

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации цианидов, погрешности ее установления и даты приготовления.

Б.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-CN хранят в плотно закрытой посуде темного стекла при комнатной температуре не более месяца, в холодильнике – в течение 3 мес.

Аттестованный раствор АР2-CN хранят в плотно закрытой посуде темного стекла при комнатной температуре не более недели, в холодильнике – в течение 2 недель.

Приложение В
(обязательное)

Определение поправочного коэффициента для учета потерь цианидов при отдувке из воды

Поправочный коэффициент *b* может изменяться в зависимости от конфигурации конкретной установки для отдувки. Для определения поправочного коэффициента в круглодонную колбу помещают 100 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 1,0 $см^3$ аттестованного раствора гексацианоферрата калия с массовой концентрацией цианид-ионов 5,0 $мкг/см^3$, добавляют 10 $см^3$ раствора сульфата меди 200 $г/дм^3$, 2 $см^3$ 50 %-ного раствора хлорида олова и 10 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Соединяют элементы установки, опускают круглодонную колбу в водяную баню, нагретую до 92-95 ^{0}С, включают микрокомпрессор или вакуумнасос и проводят отдувку в течение 60 минут, поглощая выделяющуюся HCN в поглотительном сосуде, куда предварительно приливают 4,0 $см^3$ раствора гидроксида натрия, 0,2 $моль/дм^3$.

Полученный концентрат из цилиндра количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, обмывая стенки цилиндра дистиллированной водой, и доводят до метки этим же раствором. Затем отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 $см^3$ полученного раствора, переносят в коническую колбу вместимостью 25 $см^3$ и проводят анализ концентратов согласно 11.1.3-11.1.4.

Расчет поправочного коэффициента выполняют по формуле

$$b = \frac{q}{q_0}, \qquad (Г.1)$$

где q - количество цианидов, добавленное в пробу, мкг;

q_0 - количество цианидов в 25 $см^3$ концентрата, найденное по градуировочной зависимости, мкг.

Процедуру повторяют 5 раз и за окончательную величину b принимают среднее арифметическое из полученных значений.

Приложение Г
(обязательное)

Методика приготовления аттестованных растворов гексацианоферрата калия АР3-CN и АР4-CN для контроля точности измерений массовой концентрации цианидов фотометрическим методом

Г.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора гексацианоферрата калия, предназначенного для контроля точности выполнения измерений массовой концентрации цианидов в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

Г.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице В.1.

Таблица В.1 - Метрологические характеристики аттестованных растворов АР3-CN и АР4-CN

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованных растворов	
	АР3-CN	АР4-CN
Аттестованное значение массовой концентрации цианид-ионов	1,000 мг/см^3	5,00 мкг/см^3
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации цианид-ионов, (P=0,95)	0,010 мг/см^3	0,072 мкг/см^3

Г.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

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

Г.3.2 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см^3 –1 шт., 200 см^3 – 1 шт.

Г.3.3 Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 1 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 1 см^3 - 1 шт.

Г.3.4 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм - 1 шт.

Г.3.5 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.
Г.3.6 Шпатель по ГОСТ 9147-80.

Г.4 Исходные компоненты аттестованного раствора

Г.4.1 Калий железосинеродистый (гексацианоферрат (III) калия) по ГОСТ 4206-75, ч.д.а.
Г.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Г.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

Г.5.1 Для приготовления аттестованного раствора АР3-CN взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,212 г гексацианоферрата калия. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию цианид-ионов 1,00 $мг/см^3$.

Г.5.2 Для приготовления аттестованного раствора АР4-CN пипеткой вместимостью 1 $см^3$ отбирают 1,00 $см^3$ раствора АР3-CN, помещают его в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию цианид-ионов 5,00 $мкг/см^3$.

Г.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Г.6.1 Аттестованное значение массовой концентрации цианид-ионов С, $мг/см^3$, в растворе АР3-CN рассчитывают по формуле

$$C = \frac{1000 \cdot m \cdot 26{,}02 \cdot 6}{V \cdot 329{,}25}, \qquad (В.1)$$

где m - масса навески гексацианоферрата калия, г;
V - вместимость мерной колбы, $см^3$;
26,02 - молярная масса цианид-ионов, г/моль; (6 – количество групп –CN в молекуле гексацианоферрата калия);
329,25 - молярная масса гексацианоферрата калия, г/моль.

Г.6.2 Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-CN Δ, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta_m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}, \qquad (В.2)$$

где μ - массовая доля основного вещества ($K_3[Fe(CN)_6]$), приписанная реактиву квалификации «ч.д.а», %;

Δ_μ - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

Δ_m - предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-CN равен

$$\Delta = 1{,}0 \cdot \sqrt{(\frac{1{,}0}{100})^2 + (\frac{0{,}0002}{0{,}212})^2 + (\frac{0{,}20}{100})^2} = 0{,}0102 \text{ мг/см}^3$$

Г.6.3 Аттестованное значение массовой концентрации цианид-иона в растворе АР4-CN C_1, мкг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{C \cdot 1000}{200}. \qquad (В.3)$$

Г.6.4 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованных растворов АР4-CN Δ_1, мкг/см^3 выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta}{C})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_2}}{V_2})^2}, \qquad (В.4)$$

где C_1 - приписанное раствору АР4-CN значение массовой концентрации цианид-иона, мкг/см^3;

V_1 - номинальный объем раствора, отбираемый пипеткой, см^3;

Δ_{V_1} - предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см^3;

V_2 - вместимость мерной колбы, см^3;

Δ_{V_2} - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР4-CN равен

$$\Delta_1 = 5 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}0102}{1{,}00})^2 + (\frac{0{,}3}{200})^2 + (\frac{0{,}01}{1})^2} = 0{,}072 \text{ мкг/см}^3.$$

Г.7 Требования безопасности

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

Г.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованный раствор может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее года.

Г.9 Требования к маркировке

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации цианидов, погрешности ее установления и даты приготовления.

Г.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР3-CN хранят в холодильнике не более 5 дн., раствор АР4-CN используют в течение рабочего дня.

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) 297-51-63
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений № 520.01.00175-2011

Методика выполнения измерений массовой концентрации цианидов в водах фотометрическим методом с никотинамидом,

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт

и регламентированная РД 52.24.520-2011 Массовая концентрация цианидов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с никотинамидом,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

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

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

Диапазон измерений массовой концентрации цианидов, X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,005 до 0,300 включ.	0,0001+0,011·X	0,0008+0,020·X	0,0003+0,027·X	0,0014+0,046·X

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

Диапазон измерений массовой концентрации цианидов, X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мг/дм^3
От 0,005 до 0,300 включ.	0,0003+0,030·X	0,0022+0,055·X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.520-2011.

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

Дата выдачи 11 сентября 2010.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru