ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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



Хахалин

"15" 2010 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ЦИАНИДОВ (В Т.Ч. НАХОДЯЩИХСЯ В ФОРМЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ) В ПРОБАХ ПОЧВ, ГРУНТОВ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ИЛОВ, ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД, ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПИРИДИНОМ И БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТОЙ

ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3:3.70-10

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2010 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Директор филиала ФГУ «ЦЛАТИ по Сибирскому ФО» - ЦЛАТИ
по Красноярскому краю Л.Е. Березова

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

И.о. директора ФГУ «ФЦАО» С.А. Хахалин

Разработчик:

Филиал ФГУ «ЦЛАТИ по Сибирскому ФО» - ЦЛАТИ
по Красноярскому краю.
Почтовый адрес:
660055, г. Красноярск, ул. Джамбульская, д. 10
Тел./факс: (391) 224 23 97; 224 58 85

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения ФГУ «ФЦАО» преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли цианидов (в т.ч. находящихся в форме комплексных соединений) в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, жидких и твердых отходов производства и потребления фотометрическим методом с пиридином и барбитуровой кислотой.

Диапазон измерений массовой доли цианидов по данной методике составляет:

- от 0,5 млн$^{-1}$ до 13 млн$^{-1}$ без разбавления
- от 13 млн$^{-1}$ до 130 млн$^{-1}$ с разбавлением поглотительного раствора после отгонки.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе роданидов, сульфидов, органических веществ, окислителей, устраняются в процессе анализа (п. 8.7).

1 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерений основан на выделении из цианидов при действии серной кислотой циановодорода, нейтрализуемого щелочным поглотительным раствором. При последующем хлорировании цианидов из поглотительного раствора с помощью хлорамина, образуется хлорциан, который взаимодействует с пиридином и барбитуровой кислотой с образованием окрашенного соединения.

Оптическую плотность раствора, содержащего полученное окрашенное соединение, измеряют при длине волны $\lambda = 580$ нм.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;

– оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n=1), σ_R, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n=2), $\sigma_{R_{X_{cp}}}$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95 и n=1), $\pm\delta$, %	Показатель точности[2] (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95 и n=2), $\pm\delta_{X_{cp}}$, %
От 0,5 до 130 вкл.	18	29	25	58	50
Примечание – *n* - количество результатов параллельных определений, необходимых для получения окончательного результата измерений					

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы.

3.1 Средства измерений, оборудование и материалы

Спектрофотометр или электрофотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны λ = 580 нм.

Кювета с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 210 мг по ГОСТ Р 53228-2008.

Сушильный шкаф электрический с регулятором температуры с погрешностью не более ±2°С.

Магнитная мешалка с обогревом

Мешальник в кислотостойкой (фторопластовой) оболочке в форме шара или чечевицы

Водоструйный насос

Ловушка для водоструйного насоса со спускным краном

Поглотительные емкости объемом по 100 мл (склянки Дрекселя)

Шланг силиконовый

[1] Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2 и n=1.

[2] Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2 и n=2.

Бумага индикаторная, универсальная, ТУ-6-09-1181
Йодокрахмальная бумага, ГОСТ 4517
Смазка вакуумная

3.2 Посуда

Чашки фарфоровые для взвешивания, ГОСТ 9147
Ступка фарфоровая с пестиком, ГОСТ 9147
Пробирки со шлифом П-2-10-14/23 ХС, ГОСТ 1770
Колбы мерные наливные 2-50-2; 2-100-2; 2-250-2; 2-500-2;
2-1000-2, ГОСТ 1770
Пипетки 2-1-1-1; 2-1-1-2; 2-1-1-5; 2-1-1-10, ГОСТ 29227
Колба трехгорлая КГУ-3-1-1000-14/23-29/32-14/23, ГОСТ 25336
Холодильник обратный, ХШ-1-200-29/32-14/23 ХС, ГОСТ 25336
Воронка с противодавлением, вместимостью 100см^3, ГОСТ 25336
Капилляр со шлифом (барботер), ГОСТ 25336
Цилиндры мерные 2-25-2; 2-1000-1, ГОСТ 1770
Воронки стеклянные для фильтрования, ГОСТ 25336
Фильтры стеклянные, ГОСТ 25336
Кружка фарфоровая, ГОСТ 9147
Банки из темного стекла с винтовыми или притертыми пробками вместимостью 50-100 см^3 для отбора и хранения проб.

3.3 Реактивы

Аммиак водный, ГОСТ 3760
Калий иодистый (йодид калия), ГОСТ 4232
Барбитуровая кислота, ТУ 6-09-512
Калия гидроокись, ГОСТ 24363
Кислота серная, ГОСТ 4204
Кислота соляная, ГОСТ 3118
Натрия гидроокись, ГОСТ 4328
Натрий сернистокислый (сульфит натрия), ГОСТ 195
Магний хлористый, 6-водный, ГОСТ 4209
Пиридин, ГОСТ 13647
Ртуть хлористая, ГОСТ 3203
Свинец (II) углекислый (карбонат свинца), ГОСТ 10275
Хлорамин Т, ТУ 6-09-11-576
Цианид калия технический, ГОСТ 8465 или цианид натрия технический, ГОСТ 8464

Серебро азотнокислое (нитрат серебра), стандарт-титр для приготовления 0,1 н. раствора, ТУ 6-09-2540

Хлорид железа (III), ч.д.а., ГОСТ 4147

ГСО состава раствора роданид-ионов, концентрацией 1 мг/см^3, с погрешностью не более 1% (Р=0,95).

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709

Примечание: 1. Допускается использование других типов средств измерений и вспомогательного оборудования, посуды и материалов, реактивов, стандартных образцов с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками, в т.ч. импортных.

2. Все реактивы, используемые для анализа должны быть квалификации х.ч. или ч.д.а.

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении методики измерения необходимо соблюдать следующие требования безопасности.

4.1 Требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

4.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

4.5 Все работы, включая хранение и определение влажности анализируемых проб, выделение и поглощение цианистого водорода, фотометрирование и дегазация посуды после измерений, должны проводиться только в хорошо работающем вытяжном шкафу.

4.6 Прибор для отгонки цианистого водорода должен быть герметичен, для чего следует использовать посуду без дефектов в стекле, с хорошо притертыми шлифами, которые смазывают вакуумной смазкой тонким слоем. Силиконовые шланги должны быть плотно надеты на выходные трубки поглотительных емкостей. Шланги не допускается смазывать вакуумной смазкой или смачивать.

4.7 После окончания выполнения измерений и перед мытьем, вся использованная посуда должна быть дегазирована. Дегазацию проводят

только в вытяжном шкафу ополаскиванием внутренних стенок посуды дегазирующим раствором - 10% раствором гидроксида натрия. Дегазацию проводят в резиновых перчатках и защитных очках. Разбирают прибор и первым дегазируют холодильник: помещают его над дегазатором (широким кристаллизатором или нижней частью эксикатора), и заливают из химической фарфоровой кружки внутрь холодильника дегазирующий раствор, поворачивая в руке холодильник так, чтобы все внутренние стенки были смочены дегазирующим раствором. Под реакционной колбой включают магнитную мешалку и при интенсивном перемешивании небольшими порциями осторожно добавляют в колбу дегазирующий раствор, постепенно доливая его до конца горловины колбы. Проверяют pH в колбе с помощью индикаторной бумаги. Если pH менее 12, то добавляют в колбу сухую щелочь. Капилляр и силиконовые шланги дегазируют, засасывая в них дегазирующий раствор с помощью резиновой груши. Содержимое из пробирок и кювет, сливают в дегазатор, пробирки и кюветы заливают до края дегазирующим раствором. После дегазации (1-2 мин.) дегазирующий раствор сливают, посуду и шланги ополаскивают несколько раз водопроводной водой и далее моют обычным способом. Отработанный дегазирующий раствор утилизируют многократным разбавлением.

Работать со стеклянной посудой, находящейся под разряжением следует только в специальных защитных очках (маске).

Следует внимательно следить за работой магнитной мешалки, остановка которой может привести к перегреву пробы и её выбросу.

При обнаружении запаха цианистого водорода (запах горького миндаля) следует немедленно прекратить измерения, закрыть створку вытяжного шкафа, отключить нагрев магнитной мешалки (перемешивание и подачу воды в холодильник не отключать), после полного остывания реакционной массы отключить перемешивание, выключить холодильник и провести дегазацию прибора как описано выше.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке результатов допускаются специалисты, прошедшие специальную подготовку, имеющие навыки работы в химической лаборатории, владеющие общей техникой лабораторных работ, техникой фотометрического или спектрофометрического анализа и ознакомившиеся с настоящей методикой.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдаются следующие условия:

температура окружающего воздуха (20±5)°С;
атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (630-800 мм рт.ст);
относительная влажность (80±5) %;
напряжение сети (220±10) В;
частота переменного тока (50 ±1) Гц.

7 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.3.01-83 «Почвы. Общие требования к отбору проб»; ГОСТ 17.4.4.02-84 «Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа»; ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3.2-2003 «Отбор проб почв, грунтов, осадков биологических очистных сооружений, шламов промышленных сточных вод, донных отложений искусственно созданных водоёмов, прудов-накопителей и гидротехнических сооружений», ПНД Ф 12.4.2.1-99 «Отходы минерального происхождения. Рекомендации по отбору и подготовке проб. Общие положения» или другими нормативными документами, утверждёнными и применяемыми в установленном порядке.

Пробы отбирают в емкости (банки) из темного стекла с притертой или плотно завинчивающейся крышкой, заполняя емкости под горло. Масса отобранной пробы должна составлять не менее 100 г.

При отборе жидких, пастообразных проб или проб, имеющих значение pH < 5 (по универсальной индикаторной бумаге) рекомендуется использовать для отбора колбы со шлифом. Колбу закрывают притертой пробкой и привинчивают её к колбе тонкой проволокой.

Емкости, с отобранными в них пробами доставляют в лабораторию и хранят в закрытом виде не более 10 суток при температуре не выше 10°С.

Доставленную в лабораторию пробу перед анализом усредняют. Для этого весь объем пробы извлекают из емкости, удаляют механические примеси (камешки, корни и пр.) и тщательно перемешивают растиранием пестиком в фарфоровой ступке соответствующего объема. После усреднения часть пробы используют для анализа, оставшуюся часть помещают в чистую емкость и хранят при условиях и сроках, описанных выше, при необходимости

используют для получения повторных результатов и проведения внутрилабораторного контроля.

При отборе проб составляется акт (протокол) отбора пробы по установленной в лаборатории форме, в котором указывается:

наименование и адрес обследуемого предприятия;

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

наименование анализируемого объекта (отходы, почва и т.д.)

место, дата и время отбора;

тип пробы (точечная, составная);

номер пробы;

условия отбора проб;

должность, фамилия лиц, участвующих в отборе, подпись, дата

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

8.1 Подготовка прибора к работе

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

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Хлорамин Т, 1%-ный водный раствор.

Растворяют 0,5 г хлораминаТ (натриевая соль *п*-толуолсульфохлорамида тригидрата) в 50см^{3}дистиллированнойводы. Используют свежеприготовленным.

8.2.2 Поглотительный раствор - гидроксид натрия, 0,1 моль/дм^3 водный раствор.

Растворяют 4 г NaOH в небольшом объеме дистиллированной воды и затем доводят объем до 1 дм^3. Хранят в полиэтиленовой таре не более 3 мес.

8.2.3 Хлорид ртути (II), приблизительно 14%-ный водный раствор.

Растворяют 14 г хлористой ртути **(осторожно яд!)** в 100 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

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

Растворяют 50 г хлористого магния (6-водного) в 100 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.5 Смешанный пиридин-барбитуровый реактив.

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ с притертой стеклянной пробкой помещают 3 г барбитуровой кислоты и приливают небольшое количество дистиллированной воды. Затем прибавляют 15 $см^3$ чистого пиридина ($t_{кип}$ 114-115°С) и смесь взбалтывают до тех пор, пока вся барбитуровая кислота не растворится, добавляют 3 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и доливают до метки дистиллированной водой, перемешивают. Хранят в холодильнике в плотно закрытой таре из темного стекла не более 5 суток. При комнатной температуре хранят в темном месте не более суток.

8.2.6 Хлорид железа (III), 1 г/$дм^3$.

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 0,1 г хлорида железа (III), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят при комнатной температуре не более 7 суток.

8.2.7 Нитрат серебра, основной раствор, 1 н.

Содержимое стандарт-титра нитрата серебра, предназначенного для приготовления 0,1 н. раствора, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке из темной стекла до помутнения или изменения окраски.

8.2.8 Нитрат серебра, рабочий раствор, 0,02 н.

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят 1 $см^3$ основного раствора нитрата серебра (по п. 8.2.7), доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

8.2.9 Аммиак, водный раствор.

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

8.2.10 Основной градуировочный раствор роданид-ионов массовой концентрации 50 мг/$дм^3$.

В качестве образца для градуировки вместо цианид-ионов в эквивалентном количестве используются относительно нетоксичные роданид-ионы, проявляющие идентичные цианидам химические свойства в реакции со смешанным пиридин-барбитуровым реактивом.

Для приготовления градуировочных растворов используют ГСО роданид-ионов, концентрацией 1 мг/$см^3$.

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 5 $см^3$ раствора роданид-ионов из ГСО, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный раствор содержит 50 $мг/дм^3$ роданид-ионов. Раствор хранят в стеклянной таре в холодильнике не более 3 мес.

8.2.11 Рабочий градуировочный раствор роданид-ионов массовой концентрации 1 мкг/ $см^3$.

В мерной колбе вместимостью 100 $см^3$, вносят 2 $см^3$ основного градуировочного раствора (по п. 8.2.10), доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный раствор содержит 1 мкг роданид-ионов в 1 $см^3$. Раствор готовят непосредственно перед анализом, хранению не подлежит.

8.2.12. Основной градуировочный раствор цианида калия (натрия) массовой концентрации 1мг/$см^3$.

Растворяют 0,2 г гидроксида калия и 0,25 г цианида калия (или 0,19 г цианида натрия) в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

(Осторожно! Цианид калия (натрия) - сильный яд! Следует избегать соприкосновения или вдыхания паров раствора!)

Полученный раствор содержит приблизительно 1 мг CN^- в 1 $см^3$.

Точный титр основного градуировочного раствора цианида калия (натрия) устанавливают титрованием рабочим раствором нитрата серебра (по п. 8.2.8) следующим образом:

10 $см^3$ основного градуировочного раствора цианида калия (натрия) помещают в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают 40 $см^3$ дистиллированной воды, 0,5 $см^3$ раствора аммиака (п. 8.2.9) и добавляют несколько кристаллов йодистого калия. Содержимое колбы перемешивают и титруют рабочим раствором нитрата серебра до появления неисчезающей мути йодида серебра.

Концентрацию раствора вычисляют по формуле

$$N = \frac{V*0,02*2*26,0*1000}{10}, \text{ мг } CN^-/дм^3 \quad (1)$$

где V - количество рабочего раствора нитрата серебра, пошедшее на титрование 10 $см^3$ основного стандартного раствора цианида калия (натрия), $см^3$;

0,02 - нормальность раствора азотнокислого серебра;

26,0 – молярная эквивалентная масса CN^-;

2-стехиометрический коэффициент реакции взаимодействия ионов серебра с цианидами.

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

8.2.13. Рабочий градуировочный раствор цианида калия (натрия).

Раствор готовят непосредственно перед анализом разбавлением основного стандартного раствора (по п. 8.2.12) раствором едкого натра (1 г NaOH в 1 дм^3 воды) так, чтобы он содержал 0,5 мкг CN^- в 1 см^3.

8.2.14 Дегазирующий раствор

Растворяют 100 г технического гидроксида натрия в 1 дм^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой таре не более 12 мес.

8.3 Построение градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику строят или по рабочему градуировочному раствору цианида калия (натрия) или по рабочему градуировочному раствору роданид-ионов.

8.3.1 Состав и количество образцов для построения градуировочной характеристики по рабочему градуировочному раствору цианида калия (натрия) приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для построения градуировочной характеристики при анализе цианидов (с использованием градуировочного раствора цианид-ионов 0,5 мкг/см^3)

№ п/п	Объем рабочего градуировочного раствора с содержанием цианид-ионов 0,5 мкг/см^3, см^3	Объем дистиллированной воды, см^3	Масса цианид-ионов в 5 см^3 раствора, мкг
1	0	5,0	0
2	0,1	4,9	0,05
3	0,2	4,8	0,10
4	0,5	4,5	0,25
5	1,0	4,0	0,50
6	1,5	3,5	0.75
7	2,0	3,0	1,00
8	2.6	2,4	1.30

Градуировочные образцы приготавливают в стеклянных пробирках вместимостью 10 см^3 с притертой пробкой. Условия анализа, его проведение должны соответствовать описанному в пункте 9.2.

8.3.2 Состав и количество образцов для построения градуировочной характеристики по рабочему градуировочному раствору роданид-ионов приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Состав и количество образцов для построения градуировочной характеристики при анализе цианидов (с использованием градуировочного раствора роданид-ионов 1 мкг/см^3)

№ п/п	Объем рабочего градуировочного раствора с содержанием роданид-ионов 1 мкг/см^3, см^3	Объем дистиллированной воды, см^3	Масса роданид-ионов в 5 см^3 раствора, мкг	Масса цианид-ионов в пересчете из массы роданид-ионов в 5 см^3 раствора, мкг
1	0	5,0	0	0
2	0,1	4,9	0,1	0,045
3	0,2	4,8	0,2	0,090
4	0,5	4,5	0,5	0,224
5	1,0	4,0	1,0	0,448
6	1,5	3,5	1,5	0,673
7	2,0	3,0	2,0	0,897
8	2,5	2,5	2,5	1,121
9	3,0	2,0	3,0	1,345

Градуировочные образцы приготавливают в стеклянных пробирках вместимостью 10 см^3 с притертой пробкой. Условия анализа, его проведение должны соответствовать описанному в пункте 9.2, но перед добавлением хлорамина Т в пробирку вносится 0,2 см^3 раствора хлорида железа (III) (по п. 8.2.6), используемого в качестве катализатора.

8.3.3 Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочной характеристики каждый раствор необходимо фотометрировать 3 раза с целью усреднения данных и исключения случайных результатов.

При построении градуировочной характеристики по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – содержание цианид-ионов в 5 см^3, выраженное в мкг.

8.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

$$| X - C | \leq 1{,}96\sigma_{R_л}, \quad (2)$$

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

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

$\sigma_{R_л}$ – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

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

Значения σ_R приведены в таблице 1.

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

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, приведенных в табл. 2 или 3. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

8.5 Определение влажности пробы

8.5.1 Подготовка чашек для взвешивания

Фарфоровую чашку для взвешивания высушивают в сушильном шкафу при t = (105 ± 2)°С в течение (2 ± 0,1) часов. Далее чашку переносят в

эксикатор, нижняя часть которого заполнена хлористым кальцием, для охлаждения в течение (30 ± 1) минут, после чего нумеруют, взвешивают, результат взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака. Затем чашку снова ставят на (30 ± 1) минут в сушильный шкаф. Охлаждение и взвешивание повторяют. Чашку считают доведенной до постоянной массы, если разница двух последующих взвешиваний не превышает 0,02 г.

8.5.2 Определение влажности пробы

Для пересчета массы навески на абсолютно сухую пробу определяют содержание гигроскопической влаги. Для этого берут 3 навески пробы по 0,2 г, помещают в предварительно подготовленные фарфоровые чашки и высушивают при t = (105±5)°С в сушильном шкафу до постоянной массы.

$$g = \frac{P - P_{сух}}{P} * 100 \qquad (3)$$

где g – содержание гигроскопической влаги, %;
P – масса пробы, взятой для полного высушивания, г;
$P_{сух}$ – масса полностью высушенной пробы, г.
При выполнении условия: $|g_{max} - g_{min}| \leq 12\%$ вычисляют $g_{ср.}$:

$$g_{ср} = \frac{g_1 + g_2 + g_3}{3} \qquad (4)$$

Определяют коэффициент пересчета на абсолютно-сухую пробу:

$$K = \frac{100}{100 + g_{ср}}, \quad \text{где} \qquad (5)$$

$g_{ср}$ - содержание гигроскопической влаги, %.
Точная масса (кг) навески абсолютно сухой пробы почвы, взятой для анализа рассчитывается по формуле:

$$m_{абс\ сух} = \frac{m*K}{1000} \qquad (6)$$

где m – масса пробы, взятая для анализа
K – коэффициент пересчета (формула 4).

8.6 Выделение цианидов из пробы

8.6.1 Анализируемая проба перед анализом не должна подвергаться высушиванию, так как в процессе высушивания возможны потери цианидов. Проба перед анализом должна быть измельчена и усреднена по п. 7.

8.6.2 На магнитную мешалку с возможностью нагрева размещают круглодонную трехгорлую (с притертыми шлифами) колбу, вместимостью 1 $дм^3$, в которую предварительно опущен магнитный мешальник. В одно горло размещают капилляр такой длины, чтобы после загрузки всего содержимого,

нижний его конец находился под слоем жидкости. В другое горло размещают капельную воронку с противодавлением с хорошо притертым краном. В среднее горло через воронку в колбу загружают 10 г анализируемой пробы, примерно 400 мл дистиллированной воды, 20 см^3 раствора хлорида ртути (по п. 8.2.3) и 20 см^3 раствора хлорида магния (по п. 8.2.4), воронку омывают в колбу небольшим количеством дистиллированной воды, и размещают в это горло холодильник. К верхнему шлифу холодильника подсоединяют с помощью переходника и силиконовых шлангов два последовательно соединенных поглотительных сосуда, в каждый из которых предварительно налито по 50 см^3 поглотительного раствора – гидроксида натрия (по п. 8.2.2). Последний поглотительный сосуд соединяют через ловушку с регулирующим краном с водоструйным насосом. В процессе сборки прибора все шлифы смазывают. Проверяют прибор на герметичность включением вакуумного насоса, в случае соблюдения герметичности создают через регулирующий кран в приборе такое разряжение, чтобы через жидкость в поглотительных емкостях проходили один-два пузырька воздуха в секунду.

Под колбой включают перемешивание и осторожно вводят из капельной воронки с противодавлением 60 см^3 концентрированной серной кислоты (ρ = 1,84 г/см^3). После прикапывания всей кислоты закрывают кран в капельной воронке. Просасывают воздух 10 мин. Включают на мешалке нагрев и колбу кипятят с перемешиванием в течение 3 часов[3]. При необходимости (при отсутствии закипания) сверху колбу прикрывают асбестовым полотном или стеклотканью. Периодически проверяют скорость пропускания воздуха. Через 3 часа нагревание прекращают, но воздух через систему просасывают при перемешивании еще в течение 20 минут. Снимают разряжение через регулирующий кран. Отсоединяют поглотительные сосуды от холодильника и промывают подводящие трубки дистиллированной водой, капая дистиллированную воду в шланги из пипетки или шприца (около 5 мл), сливая промывные воды в поглотительные сосуды.

8.6.3 Если анализируемый образец не содержал мешающих примесей, то содержимое обоих поглотительных сосудов количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и далее проводят фотометрирование, как описано в п. 9. Если образец содержал мешающие примеси, то перед фотометрированием проводят их устранение (п. 8.7).

8.7 Устранение мешающих влияний

8.7.1 К возможным мешающим влияниям следует отнести содержащиеся в пробах сероводород и сульфиды, а также окислители (свободные галогены).

[3] Указанное время необходимо для разложения проб, содержащих цианиды в виде комплексов с тяжелыми металлами. Для проб, содержащих цианиды в виде солей с щелочными металлами время разложения может быть сокращено до 1 ч.

8.7.2 Для устранения мешающих примесей, содержимое поглотительных сосудов количественно объединяют и обрабатывают как указано ниже.

8.7.3 Сульфиды удаляют добавлением к полученному раствору мелкорастертого карбоната свинца до прекращения выпадения черного осадка, при этом раствор предварительно должен быть доведен до pH=11 (по индикаторной бумаге). Осажденный черный сульфид свинца отфильтровывают под вакуумом через стеклянный фильтр (фильтр Шотта пор. 16), промывают и отбрасывают. Фильтрат и промывные воды количественно собирают и используют для дальнейшего анализа.

8.7.4 Окислители удаляют добавлением к пробе 1%-ного раствора сульфита натрия до появления отрицательной реакции на йодкрахмальную бумагу.

8.7.5 Пробы, содержащие большое количество органических соединений или гумуса, следует анализировать с применением двойной последовательной отгонки цианидов по п. 8.6., при этом вторую отгонку проводят из чистой колбы.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений выполняют следующие процедуры.

9.1 Полученную (по п. 8.6.3) пробу в мерной колбе на 500 $см^3$ осторожно[4] доводят до pH = 8-9 (контроль по индикаторной бумаге или pH-метру), прибавляя в колбу по каплям концентрированную соляную кислоту (ρ=1,19 $г/см^3$) и тщательном перемешивании после добавления, до получения устойчивого значения pH. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Если концентрация цианидов в пробе превышает 13 $млн^{-1}$, то, полученную по п. 9.1 пробу разбавляют дистиллированной водой в 10 раз в мерной колбе, при этом в разбавленном растворе необходимо соблюсти значение pH = 8-9. Произведенное разбавление учитывают в последующих расчетах.

9.2 В пробирку с притертой пробкой, вместимостью 10 $см^3$, вносят 5 $см^3$ пробы (по п. 9.1), с содержанием цианидов от 0,05 до 1,3 $мкг/5см^3$, прибавляют 0,2 $см^3$ раствора хлорамина Т (по п.8.2.1), закрывают пробкой, интенсивно встряхивают и выдерживают 1 мин. Затем в пробирку быстро добавляют 0,6 $см^3$ смешанного реактива (по п.8.2.5), закрывают пробкой и сразу интенсивно встряхивают, затем выдерживают 8 мин. При более высоком

[4] При сильном подкислении возможно выделение цианистого водорода, выпадение осадка гидрохлорида пиридина и исчезновение окраски, а при pH>10 образование окрашенного соединения также затруднено

содержании цианидов пробу предварительно разбавляют (п. 9.1).

Измеряют оптическую плотность полученного пурпурного раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм, при длине волны λ=580 нм, по отношению к раствору холостого опыта, проведенного с 5 $см^3$ дистиллированной воды. Содержание цианидов в пробе определяют по соответствующему градуировочному графику.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую долю цианидов X ($млн^{-1}$) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C*V_к}{m_{абс.сух}*V_а*1000} \qquad (7)$$

где C – содержание цианидов, найденное по графику, мкг;

$V_к$ – объем мерной колбы для объединения поглотительных растворов (500 $см^3$), $см^3$;

$V_а$– объем раствора пробы, взятый для взаимодействия с пиридин-барбитуровым реактивом (5 $см^3$), $см^3$;

$m_{абс.сух}$ – масса пробы, взятой для анализа в пересчете (формула 5) на абсолютно сухую пробу, кг

10.2 За результат анализа $X_д$ принимают значение содержания цианидов X, полученное в случае одного определения, или $X_{ср}$ - среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (8)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le r \cdot (X_1 + X_2)/200 \qquad (9)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 4.

При невыполнении условия (9) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Таблица 4 - Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, $млн^{-1}$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
от 0,5 до 130 вкл.	50

10.3 Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, $млн^{-1}$	Число параллельных определений для образца в каждой из лабораторий, n	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,5 до 130 вкл.	1	81
	2	70

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

11.1 Результат анализа X_a в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_a \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

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

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X_a \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где,

X_a – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

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

11.2 В том случае, если массовая доля цианидов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается дополнительное разбавление пробы таким образом, чтобы содержание цианидов соответствовало регламентированному аттестованному диапазону.

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

где ± Δ' - значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину погрешности, связанной с разбавлением, вычисляемую при внедрении методики в лаборатории.

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

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

12.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Контроль погрешности выполняют в одной серии с КХА рабочих проб. Образцами для контроля являются реальные пробы.

Отбирают вдвое большее количество аналитической пробы, чем это необходимо для выполнения анализа. Первую половину анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат исходной рабочей пробы (Х). Навеску из другой половины помещают в перегонную колбу для выделения цианидов (п. 8.6), делают в перегонную колбу добавку[5] основного градуировочного раствора цианида калия (натрия) (по п. 8.2.12) и далее проводят выделение и анализ в точном соответствии с настоящей методикой, получают результат анализа рабочей пробы с добавкой (Х').

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = | X' - X - С_д | \qquad (10)$$

где Х' – результат анализа в пробе с добавкой;

Х – результат анализа в исходной пробе;

$С_д$ – величина добавки.

[5]Не допускается использовать для добавки раствор (или ГСО) роданид-ионов, так как роданид-ионы не перегоняются в виде роданисто-водородной кислоты.

Норматив контроля *К* рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^{2} + \Delta_{л,X}^{2}}, \qquad (11)$$

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа (при соответствующем числе параллельных определений), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие концентрации цианид-ионов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (12)$$

При невыполнении условия (12) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (12) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода варьирования навески

Образцами для контроля являются реальные пробы.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля *К*.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| X' - X \right|, \qquad (13)$$

где X′ – результат анализа в рабочей пробе;

X – результат анализа в рабочей пробе, полученной путем варьирования навески.

Норматив контроля *К* рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^{2} + \Delta_{л,X}^{2}}, \qquad (14)$$

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - установленные в лаборатории при реализации методики значения характеристики погрешности результатов измерений массовой концентрации цианид-ионов в исходной (рабочей) пробе и в рабочей пробе, полученной путем варьирования навески, соответственно.

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

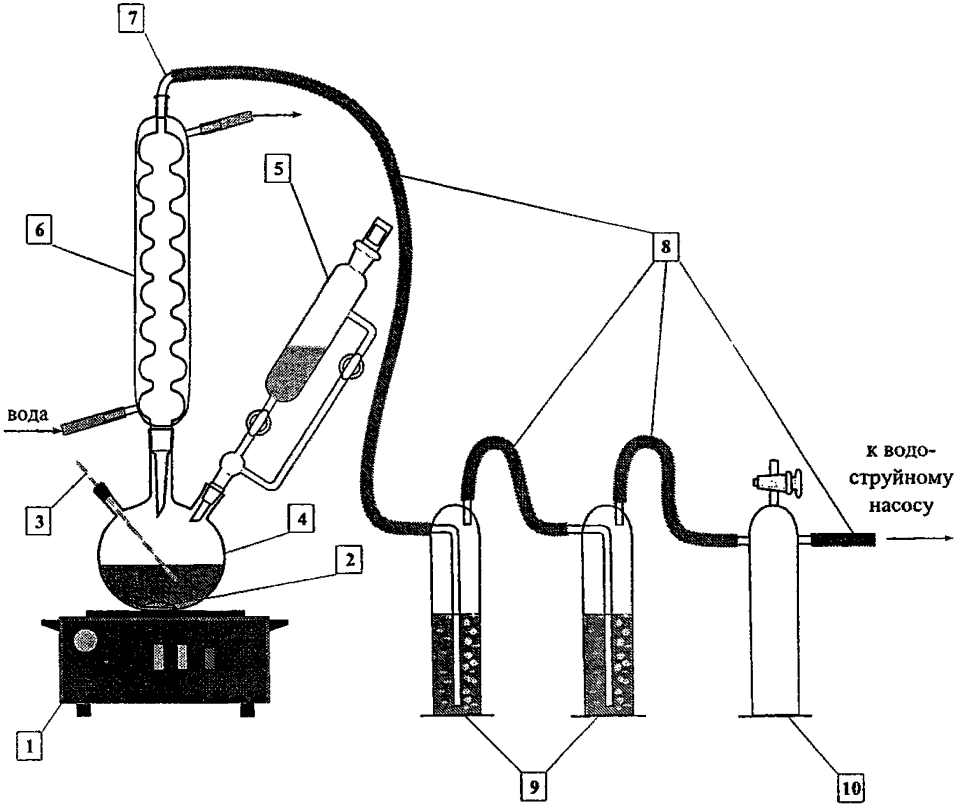
$$K_к \leq K \qquad (15)$$

При невыполнении условия (15) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (15) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению

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

Приложение 1 (обязательное)

Схема установки для перегонки цианидов в почвах



1 – магнитная мешалка с нагревом
2 – магнитный мешальник
3 – капилляр
4 – трёхгорлая колба
5 – воронка капельная с противодавлением
6 – холодильник обратный
7 – переходник « шлиф–шланг»
8 – шланги силиконовые
9 – поглотительные ёмкости
10 – ловушка для водоструйного насоса с краном

0059

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)
Государственный научный метрологический институт

СВИДЕТЕЛЬСТВО
об аттестации методики (метода) измерений

№ 223.1.0209/01.00258/2010

Методика измерений массовой доли цианидов (в т.ч. находящихся в форме комплексных соединений) в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, жидких и твердых отходов производства и потребления фотометрическим методом с пиридином и барбитуровой кислотой,
наименование методики (метода), включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости, объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, жидких и твердых отходов производства и потребления,
область использования

разработанная Филиалом ФГУ «ЦЛАТИ по Сибирскому ФО» - ЦЛАТИ по Красноярскому краю, юридический адрес: 630088 г. Новосибирск, ул. Сибиряков-Гвардейцев, 51/1, почтовый адрес: 660055 г. Красноярск, ул. Джамбульская, д.10,
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику (метод)

и содержащаяся в ПНДФ 16.1:2:2.2:2.3:3.70-10 «Методика измерений массовой доли цианидов (в т.ч. находящихся в форме комплексных соединений) в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, жидких и твердых отходов производства и потребления, фотометрическим методом с пиридином и барбитуровой кислотой», 2010 г., на 23 листах.
обозначение и наименование документа, содержащего методику (метод) года утверждения, число страниц

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.
Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.
теоретических и (или) экспериментальных исследований

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.
нормативно-правовой документ (при наличии), и ГОСТ Р 8.563 и другие документы

Показатели точности измерений приведены в приложения на 1 л.

Зам.директора по научной работе С.В.Медведевских

Зав.лабораторией Г.И.Терентьев

Дата выдачи: 11.11.2010г.

Рекомендуемый срок пересмотра методики (метода) измерений:

МП

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39, E-mail: uniim@uniim.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 223.1.0209/01.00258/2010 об аттестации

регистрационный номер

методики измерений массовой доли цианидов (в т.ч. находящихся в форме комплексных соединений) в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, жидких и твердых отходов производства и потребления фотометрическим методом с пиридином и *барбитуровой кислотой*

на 1 листе

Показатели точности измерений приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели точности измерений

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Показатели прецизионности (относительные значения), %			Показатели точности (относительные значения), %, при P = 0,95	
	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R, (при n = 1)	Стандартное отклонение воспроизводимости, $\sigma_{R_{X_{cp}}}$, (при n = 2)	Границы погрешности[1], $\pm\delta$, (при n = 1)	Границы погрешности[2] $\pm\delta_{X_{cp}}$, (при n = 2)
От 0,5 до 130 включ.	18	29	25	58	50

Примечание – *n* - количество результатов параллельных определений, необходимых для получения окончательного результата измерений

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

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Показатели прецизионности (относительные значения) при P = 0,95		
	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости[3], R, %, (при $n_1 = n_2 = 1$),	Критическая разность[4], $CD_{0,95}$, % (при $n_1 = n_2 = 2$)
От 0,5 до 130 включ.	50	81	70

Примечание - n_1 - количество результатов параллельных определений, полученных в первой лаборатории; n_2 - количество результатов параллельных определений, полученных во второй лаборатории.

Эксперт в области аттестации
методик (методов) измерений
(сертификат № RUM 01.111.33.00233-2) О.В. Кочергина

Дата выдачи: 11.11.2010г.

---

[1] Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата k=2 и n=1.

[2] Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата k=2 и n=2.

[3] Результаты измерений на идентичных пробах исследуемых объектов, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости (*R*) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это проверено по экспериментальным данным, полученным в [illegible]ториях, при разработке данной методики.

[4] Соответствует пределу воспроизводимости по РМГ 61-2003.

gost.e-ecolog.ru