Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.450-2010

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА И СУЛЬФИДОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С N,N-ДИМЕТИЛ-*п*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

Ростов-на-Дону
2010

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИК Л.В. Боева, канд. хим. наук, Н.С. Тамбиева, М.Л. Ворона

3 СОГЛАСОВАН с ГУ «НПО «Тайфун» 30.12.2010
и УМЗА Росгидромета 18.01.2010

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 18.01.2010

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 104.24-2009 от 07.09.2009

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.450-2009 от 27.01.2010

7 ВЗАМЕН РД 52.24.450-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов в водах фотометрическим методом с N,N-диметил-*п*-фенилендиамином»

© Росгидромет, ГУ ГХИ, 2010

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Приписанные характеристики погрешности измерения 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 5
4.3 Дополнительное оборудование и реактивы для приготовления раствора сульфида натрия из нерастворимых в воде сульфидов 6
5 Метод измерений 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6
7 Требования к квалификации операторов 7
8 Условия выполнения измерений 7
9 Отбор и хранение проб 7
10 Подготовка к выполнению измерений 9
10.1 Приготовление растворов и реактивов 9
10.2 Приготовление градуировочных растворов 11
10.2.1 Приготовление градуировочных растворов из раствора сульфида натрия 11
10.2.2 Приготовление градуировочных растворов сероводорода из тиоацетамида 12
10.3 Установление градуировочных зависимостей 12
10.3.1 Установление градуировочных зависимостей с использованием растворов сульфида натрия для выполнения экстракционно-фотометрических измерений 12
10.3.2 Установление градуировочных зависимостей с использованием растворов сульфида натрия для выполнения фотометрических измерений 13
10.3.3 Установление градуировочных зависимостей с использованием растворов тиоацетамида для выполнения экстракционно-фотометрических измерений 14

10.3.4 Установление градуировочных зависимостей с использованием растворов тиоацетамида для выполнения фотометрических измерений 15
10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики 15
10.5 Калибровка склянок для выполнения измерений сероводорода и сульфидов 16
11 Выполнение измерений 17
11.1 Подготовка законсервированных проб к выполнению измерений сероводорода и сульфидов 17
11.2 Выполнение измерений сероводорода и сульфидов 17
12 Вычисление результатов измерений 19
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 22
13.1 Общие положения 22
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 22
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 23
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 24
Приложение А (рекомендуемое) Регенерация хлороформа 26
Приложение Б (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов сульфида натрия АР1-S, АР2-S для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов фотометрическим методом с N,N-диметил-*п*-фенилендиамином 27
Приложение В (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованного раствора тиоацетамида АР3-S для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов фотометрическим методом с N,N-диметил-*п*-фенилендиамином 37
Приложение Г (справочное) Градуировочные зависимости для определения сероводорода и сульфидов 40

Введение

Сероводород и сульфиды в природных водах являются продуктами восстановительных процессов, протекающих при биохимическом разложении органических веществ, как естественного происхождения, так и поступающих со сточными водами химической, целлюлозно-бумажной и пищевой промышленности, хозяйственно-бытовыми стоками и т.д. Наиболее интенсивно эти процессы протекают в подземных водах и придонных слоях водных объектов, характеризующихся слабым перемешиванием, в условиях дефицита кислорода.

Одной из наиболее существенных причин появления сульфидов в воде и донных отложениях является сульфатредукция. Только сульфатредукцирующие бактерии способны использовать сульфат как конечный акцептор водорода при анаэробном дыхании. Побочным продуктом такого восстановления сульфата (или сульфатного дыхания) является сероводород:

$$8\,(H\cdot) + SO_4^{2-} \rightarrow H_2S + 2H_2O + 2OH^-$$

В качестве донора водорода сульфатредуцирующие бактерии используют главным образом органические кислоты, спирты и молекулярный водород. Основную массу выделяющегося в природе сероводорода следует считать конечным продуктом сульфатного дыхания. Загрязненные воды содержат от 10^4 до 10^6 сульфатредуцирующих бактерий в 1 $см^3$ воды, а сероводородный ил – до 10^7 бактерий в 1 $см^3$ ила.

Непосредственно сульфиды могут поступать со сточными водами металлургической, нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей и химической промышленности.

Сероводород относится к неустойчивым компонентам. Его концентрация в природных водах быстро уменьшается за счет окисления растворенным кислородом и биохимических процессов. В результате окисления сероводорода образуется сера и сульфаты. Интенсивность процесса окисления сероводорода может достигать 0,5 $г/дм^3$ в сутки.

Сероводород находится в водах в виде недиссоциированных молекул H_2S, ионов гидросульфида HS^- и, весьма редко, сульфидов S^{2-} (при pH >10). Количественные соотношения между указанными формами приведены в таблице 1. Соотношение определяется, главным образом, величиной pH воды, в меньшей степени влияют температура и минерализация.

Таблица 1 – Мольные доли, %, сероводорода, гидросульфидов и сульфидов в воде в зависимости от pH при температуре 25 °С и минерализации 0,5 г/дм^3

pH	Мольная доля, %		
	H_2S	HS^-	S^{2-}
5,5	96,5	3,5	-
6,0	89,8	10,2	-
6,5	73,6	26,4	-
7,0	46,9	53,1	-
7,5	21,8	78,2	-
8,0	8,1	91,9	-
8,5	2,7	97,3	-
9,0	0,9	99,1	-
9,5	0,3	99,6	0,1
10,0	0,1	99,6	0,3
10,5	-	98,9	1,1
11,0	-	96,8	3,2

Наличие сероводорода и сульфидов в водах служит показателем сильного загрязнения водного объекта органическими веществами. Высокая токсичность сероводорода, а также дурной запах, который резко ухудшает органолептические свойства воды, делают ее непригодной для питьевого водоснабжения и других технических и хозяйственных целей. Появление сероводорода в придонных слоях водного объекта обычно служит признаком острого дефицита кислорода и развития заморных явлений. Содержание сероводорода и сульфидов в водах нормируется. Для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования предельно допустимая концентрация (ПДК) сульфидов и сероводорода (по H_2S) составляет 0,05 мг/дм^3. ПДК для водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 0,005 мг/дм^3 в пересчете на S^{2-}, для олиготрофных водоемов – 0,0005 мг/дм^3 в пересчете на S^{2-}.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА И СУЛЬФИДОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С N,N-ДИМЕТИЛ-*п*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

Дата введения - 2010-03-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации сероводорода и растворимых в воде или кислоте сульфидов в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 2 мкг/дм^3 до 4000 мкг/дм^3 (в пересчете на сероводород).

При анализе проб воды с массовой концентрацией сероводорода и сульфидов, превышающей 4000 мкг/дм^3, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой.

1.2 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 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовых концентраций сероводорода и сульфидов X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Экстракционно-фотометрическое измерение				
От 2 до 80 вкл.	0,3 + 0,02·X	0,4+0,04·X	0,3 + 0,03·X	1+0,084·X
Фотометрическое измерение				
От 50 до 4000 вкл.	3 + 0,01·X	5+0,02·X	4 + 0,02·X	12+0,048·X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией сероводорода и сульфидов свыше 4000 мкг/дм^3 после соответствующего разбавления границы погрешности измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов в исходной пробе находят по формуле

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

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации сероводорода и сульфидов в разбавленной пробе, рассчитанный по зависимости, приведенной в таблице 2;

η – степень разбавления.

Предел обнаружения сероводорода и сульфидов экстракционно-фотометрическим методом с N,N-диметил-n-фенилендиамином равен 1 мкг/дм^3, фотометрическим методом - 20 мкг/дм^3.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

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 24104-2001.

4.1.3 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

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

4.1.5 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см^3 – 3 шт., 100 см^3 – 2 шт., 250 см^3 – 1 шт., 500 см^3 – 9 шт., 1000 см^3 – 1 шт.

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

4.1.7 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см^3 – 7 шт., 2 см^3 – 2 шт., 5 см^3 – 10 шт., 10 см^3 – 1 шт.

4.1.8 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см^3 – 3 шт., 10 см^3 – 1 шт., 20 см^3 – 1 шт., 25 см^3 – 1 шт., 50 см^3 – 1 шт.

4.1.9 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см^3 – 1 шт., 25 см^3 – 2 шт., 50 см^3 – 1 шт., 100 см^3 – 2 шт., 250 см^3 – 1 шт., 500 см^3 – 2 шт., 1000 см^3 – 1 шт.

4.1.10 Пробирки градуированные, исполнения 1 (конические), по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см^3 – 2 шт.

4.1.11 Пробирки градуированные исполнения 2 с взаимозаменяемым конусом 14/23 со стеклянными и полиэтиленовыми пробками, ХС по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 5 см^3 – 7 шт., 15 см^3 – 7 шт.

4.1.12 Колба коническая Кн исполнения 2, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 3000 – 5000 см^3 с пробкой из силиконовой резины.

4.1.13 Воронки делительные ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 см^3 – 4 шт.

4.1.14 Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром:

36 мм – 7 шт., 56 мм – 1 шт.

4.1.15 Стаканы, тип В исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ – 1 шт., 100 $см^3$ – 1 шт., 150 $см^3$ – 1 шт., 250 $см^3$ – 1шт., 600 $см^3$ – 2 шт., 1000 $см^3$ – 2 шт.

4.1.16 Установка из стекла группы ТС для перегонки хлороформа (круглодонная колба типа К-1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 $см^3$, дефлегматор длинной 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 длиной не менее 400 мм, аллонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82, термометр лабораторный ТЛ-50 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23, длиной нижней части термометра 60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С по ТУ 25-2021.007-88, водяная баня.

4.1.17 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 5 шт.

4.1.18 Склянка с тубусом исполнения 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 0,5 $дм^3$ с пробкой из силиконовой резины.

4.1.19 Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 – 6 шт.

4.1.20 Склянка С2Г исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 0,5 $дм^3$.

4.1.21 Водоструйный насос по ГОСТ 25336-82.

4.1.22 Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

4.1.23 Шпатель.

4.1.24 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) с завинчивающимися пробками вместимостью 500 $см^3$ для хранения растворов.

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

4.1.26 Склянки реактивные с притертыми или завинчивающимися пробками с плотным полиэтиленовым вкладышем вместимостью около 500 $см^3$, калиброванные с точностью ± 5 $см^3$.

4.1.27 Склянки для отбора проб вместимостью 1000 $см^3$ с притертыми или завинчивающимися пробками.

4.1.28 Резиновые, силиконовые или стеклянные трубки диаметром 5-6 мм.

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 Натрий сернистый, 9-водный (сульфид натрия) по ГОСТ 2053-77, ч.д.а. (допускается квалификация ч.), или марганец сернистый (сульфид марганца (II)) по ТУ 6-09-01-251-85,ч. или магний сернистый (сульфид магния) по ТУ 6-09-03-39-75, ч. или цинк сернистый (сульфид цинка) по ТУ 6-09-4891-80, х.ч. или тиоацетамид (тиоуксусной кислоты амид) по ТУ 6-09-4000-75, ч.

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

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

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

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

4.2.6 Алюминий хлористый, 6-водный (хлорид алюминия) по ГОСТ 3759-75, ч.д.а. или алюминий сернокислый, 18-водный (сульфат алюминия) по ГОСТ 3758-75, х.ч.

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

4.2.8 Триэтаноламин по ТУ 6-09-2448-72, ч.

4.2.9 Натрий лимоннокислый трёхзамещенный, 5,5-водный (цитрат натрия) по ГОСТ 22280-76, ч.д.а.

4.2.10 Калий двухромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч., или калий двухромовокислый, стандарт-титр 0,1 моль/дм^3 количества вещества эквивалента (КВЭ) по ТУ 2642-001-3381-3273-97.

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

4.2.12 Натрий серноватистокислый, 5-водный (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068-86, ч.д.а. или натрий серноватистокислый, стандарт-титр 0,1 моль/дм^3 КВЭ по ТУ 2642-001-3381-3273-97.

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

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

4.2.15 Натрия додецилсульфат по ТУ 6-09-07-1816-93, ч.

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

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

4.2.18 Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, ч.

4.2.19 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

4.2.21 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» или «красная лента» по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.22 Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.23 Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

4.2.24 Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556-81.

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 и реактивы для приготовления раствора сульфида натрия из нерастворимых в воде сульфидов

4.3.1 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 $см^3$ – 2 шт., 25 $см^3$ – 1 шт., 50 $см^3$ – 1 шт.

4.3.2 Цилиндр мерный исполнения 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 $см^3$ с пластмассовой пробкой.

4.3.3 Склянка СН исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 200 $см^3$.

4.3.4 Редуктор.

4.3.5 Азот нулевой марки «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный особой чистоты, 1-й сорт по ГОСТ 9293-74.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов фотометрическим методом основано на способности сероводорода и сульфидов образовывать в кислой среде с продуктами окисления N,N-диметил-*п*-фенилендиамина солью железа (III) метиленовую синь.

При массовой концентрации сульфидов более 80 мкг/$дм^3$ проводят измерение интенсивности окраски в водном растворе, при массовой концентрации менее 50 мкг/$дм^3$ проводят экстракционное концентрирование окрашенного соединения хлороформом в присутствии додецилсульфата натрия, в диапазоне от 50 до 80 мкг/$дм^3$ допустимо выполнение измерений с использованием обоих вариантов. Максимум оптической плотности в водном растворе наблюдается при 667 нм, в экстракте – при 656 нм.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов 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 ко 2-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

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

6.4 Приготовление растворов кислот, ДМФДА, сульфида и выполнение измерений с применением экстракции следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

6.5 Хлороформные экстракты собирают в герметично закрывающуюся посуду с небольшим количеством дистиллированной воды и утилизируют согласно установленным правилам или регенерируют хлороформ согласно приложению А.

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

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, освоившие методику анализа.

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 0,5 $дм^3$.

Вследствие неустойчивости сероводорода и сульфидов отбор аликвоты водной пробы для их определения производят на водном объекте (сра-

зу после отбора пробы для определения кислорода) и немедленно проводят предварительную обработку пробы.

Если в анализируемой воде визуально заметно присутствие взвешенных веществ, то объем пробы должен быть не менее 1 $дм^3$. В склянку с притертой или завинчивающейся пробкой вместимостью 1 $дм^3$ на месте отбора пробы наливают анализируемую воду посредством сифона (трубка из каучуковой или силиконовой резины со вставленным в неё отрезком стеклянной трубки длинной около 20 см). Стеклянный отрезок сифона помещают в склянку почти до дна, а затем медленно поднимают по мере заполнения склянки, позволяя первой порции воды вылиться из склянки.

Градуированными пипетками вместимостью 5 $см^3$ добавляют 5 $см^3$ раствора хлорида (или сульфата) алюминия и 3 $см^3$ раствора гидроксида натрия с концентрацией 4 моль/$дм^3$. Склянку закрывают пробкой, перемешивают содержимое, переворачивая склянку вверх-вниз 3 – 4 раза, и дают отстояться в течение 20 – 30 мин. Затем с помощью сифона отбирают из середины склянки прозрачную воду в калиброванную склянку вместимостью 500 $см^3$ с притертой пробкой или завинчивающейся пробкой с плотным полиэтиленовым вкладышем. Далее проводят фиксацию или консервацию пробы как описано ниже.

Если анализируемая вода визуально прозрачна, ее помещают непосредственно в калиброванную склянку с помощью сифона. Склянку заполняют водой доверху и дают возможность первым порциям воды вылиться из склянки, поднимая при этом трубку сифона. Пробу немедленно закрывают пробкой.

Для предотвращения окисления сероводорода и сульфидов сразу после отбора пробы или после осаждения взвешенных веществ, проводят их фиксацию, добавляя в склянку 5 $см^3$ раствора ДМФДА и 5 $см^3$ раствора хлорида железа (III). Дальнейшая обработка пробы и определение сероводорода и сульфидов могут быть выполнены в лаборатории не позднее, чем через 3 суток. Пробы с зафиксированным сероводородом хранят в темноте.

При необходимости более длительного хранения пробу консервируют. Для этого в склянку с анализируемой водой добавляют 0,3 $см^3$ раствора гидроксида натрия с концентрацией 4 моль/$дм^3$, при необходимости доводят pH до 9-10 по универсальной индикаторной бумаге, добавляя по каплям этот же раствор, а затем приливают 5 $см^3$ 10 %-ного раствора ацетата кадмия.

Если проводят фиксацию проб растворами ДМФДА и хлорида железа (III), то одновременно следует зафиксировать холостую пробу. Для этого в

склянку вместимостью 500 см^3 наливают дистиллированную воду и обрабатывают ее так же, как и анализируемую воду.

При добавлении всех реактивов, кроме гидроксида натрия, в пробы пипетку с раствором опускают примерно до середины склянки и поднимают по мере вытекания раствора.

Законсервированную пробу допустимо хранить в темноте в течение двух недель.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор серной кислоты (1:1)

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

10.1.2 Раствор ДМФДА, 5 г/дм^3

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

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

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

Растворяют 5 г хлорида железа (III) в 95 см^3 дистиллированной воды и добавляют 1 см^3 раствора серной кислоты (1:1). Раствор хранят в течение месяца.

10.1.4 Раствор додецилсульфата натрия, 0,1 %-ный

В 100 см^3 дистиллированной воды растворяют 0,1 г додецилсульфата натрия $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$. Раствор хранят не более 3 мес.

10.1.5 Раствор ацетата кадмия, 10 %-ный

Растворяют 10 г ацетата кадмия в 90 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

10.1.6 Раствор хлорида или сульфата алюминия

Растворяют 25 г хлорида алюминия $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (или 35 г сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) в 100 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

10.1.7 Раствор гидроксида натрия, 4 моль/дм^3

Растворяют 80 г гидроксида натрия в 500 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения не ограничен.

10.1.8 Раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/дм^3

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

10.1.9 Раствор триэтаноламина

В стакан вместимостью 1000 см^3 вносят 180 г триэтаноламина, добавляют 720 см^3 дистиллированной воды и тщательно перемешивают.

Если триэтаноламин имеет окраску (от желтой до темно-коричневой), то его очищают, добавляя 12 – 20 г активного угля (в зависимости от степени окраски), тщательно перемешивают и оставляют на 2 – 3 часа. После этого раствор фильтруют через фильтр «синяя лента». В случае необходимости операцию повторяют.

10.1.10 Реакционная смесь

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 приливают 500 см^3 дистиллированной воды, вносят последовательно 5,0 г ацетата кадмия и 1,1 г цитрата натрия, перемешивают, добавляют 400 см^3 раствора триэтаноламина, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

10.1.11 Вода с pH 9-10

В склянку или колбу наливают дистиллированную воду, добавляют раствор гидроксида натрия с концентрацией 4 моль/дм^3 (из расчета примерно 0,6 см^3 на 1 дм^3 воды), перемешивают, проверяют величину pH универсальной индикаторной бумагой и при необходимости доводят до pH 9-10 тем же раствором гидроксида натрия. В дальнейшем приготовление всех растворов сульфида натрия и разбавление незафиксированных проб проводят, используя воду с pH 9-10.

При приготовлении растворов с массовой концентрацией сероводорода менее 100 мкг/дм^3 следует применять только дегазированную дистиллированную воду, которую получают либо кипячением в течение 20 – 30 мин и быстрым охлаждением под струей холодной воды, либо дегазацией под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом.

Для дегазации под вакуумом используют толстостенную склянку с дистиллированной водой (pH 9-10) вместимостью около 5000 см^3. Склянку герметично закрывают резиновой пробкой с вставленной в нее стеклянной трубкой, выступающей из обеих сторон пробки на 3 – 4 см. На внешний конец трубки надевают вакуумный шланг и присоединяют к склянке С2Г, которую в свою очередь подсоединяют к боковому отростку

водоструйного насоса. Дегазацию проводят под небольшим разряжением не менее 15 минут до полного прекращения выделения пузырьков газа. Склянка при дегазации в целях безопасности должна быть обернута полотенцем. После дегазации склянку герметично закрывают резиновой пробкой. Дегазированная вода используется в течение 4 часов.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Приготовление градуировочных растворов из раствора сульфида натрия

Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией сульфид-иона 1,00 мг/см^3 (в пересчете на сероводород - 1,06 мг/см^3).

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Немедленно с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 см^3 отбирают 4,70 см^3 образца и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой с pH 9-10 и перемешивают. Массовая концентрация сероводорода в градуировочном растворе № 1 составляет 0,100 мг/см^3 (100 мкг/см^3).

Если массовая концентрация сульфидов в ГСО не равна точно 1,00 мг/см^3, рассчитывают массовую концентрацию сероводорода в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца, либо пересчитывают объем стандартного образца, который необходимо отобрать, чтобы получить раствор с массовой концентрацией сероводорода 100 мкг/см^3.

Градуировочный раствор № 1 следует готовить непосредственно перед использованием; раствор устойчив не более 3 ч.

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

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см^3 отбирают 5,00 см^3 градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой с pH 9-10. Массовая концентрация сероводорода в градуировочном растворе № 2 составляет 0,0100 мг/см^3 (10,0 мкг/см^3)

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

При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованные растворы, приготовленные из тиоацетамида согласно 10.2.2 или из сульфида натрия, или из нерастворимых в воде сульфидов в соответствии с приложением Б.

10.2.2 Приготовление градуировочных растворов сероводорода из тиоацетамида

Для приготовления градуировочных растворов используют аттестованный раствор тиоацетамида с массовой концентрацией 200 мкг/см^3 в пересчете на сероводород (см. приложение В).

Для приготовления градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией сероводорода 100 мкг/см^3 пипеткой с одной отметкой вместимостью 50 см^3 отбирают 50,0 см^3 аттестованного раствора тиоацетамида, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят раствором гидроксида натрия, 0,1 моль/дм^3, до метки и перемешивают.

Градуировочный раствор № 1 готовят непосредственно перед использованием; раствор устойчив не более 3 ч.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией сероводорода 10,0 мкг/см^3 пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см^3 отбирают 5,00 см^3 градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией 100 мкг/см^3, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки реакционной смесью (см. 10.1.10).

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

10.3 Установление градуировочных зависимостей

10.3.1 Установление градуировочных зависимостей с использованием растворов сульфида натрия для выполнения экстракционно-фотометрических измерений

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 500 см^3 наливают приблизительно 400 см^3 дегазированной дистиллированной воды с pH 9-10 (см. 10.1.11). Затем градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 см^3 вводят 0; 0,1; 0,25; 0,50; 0,75 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0, 4,0 см^3 градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией сероводорода 10,0 мкг/см^3. При этом пипетки опускают до уровня воды в колбе, не погружая в нее. Той же водой доводят объем растворов до метки, закрывают пробкой и перемешивают, несколько раз переворачивая колбу вверх-вниз (не встряхивая). Массовая концентрация серово-

дорода в образцах составит, соответственно, 0; 2; 5; 10; 15; 20; 30; 40; 50; 60; 80 мкг/дм^3. Образцы готовят поочередно. В каждый образец сразу после доведения раствора до метки и перемешивания пипетками вместимостью 5 см^3 вводят 5 см^3 раствора ДМФДА и 5 см^3 раствора хлорида железа (III), опуская пипетки до уровня жидкости в колбе. Колбу закрывают пробкой, тщательно перемешивают, помещают в темноту и не ранее, чем через 30 мин после добавления реактивов переносят в делительные воронки вместимостью 1000 см^3. Далее выполняют экстракцию образцов, как описано в 11.2.

Оптическую плотность хлороформных экстрактов на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра (типа КФК-3) измеряют при длине волны 656 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 и 1 см для диапазонов массовых концентраций от 2 до 20 и от 20 до 50 мкг/дм^3, соответственно. На фотометре, снабженном светофильтрами (типа КФК-2), – при 670 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 и 1 см для диапазонов массовых концентраций от 2 до 30 и от 30 до 80 мкг/дм^3, соответственно.

Оптическую плотность холостого раствора измеряют в обеих кюветах.

Градуировочные зависимости рассчитывают в координатах: концентрация сероводорода, мкг/дм^3 – оптическая плотность методом наименьших квадратов. Градуировочные зависимости устанавливают при использовании новой партии ДМФДА или другого прибора, но не реже 1 раз в год.

Типичный вид градуировочных зависимостей для экстракционно-фотометрических измерений приведен на рисунках Г.1 и Г.2 (приложение Г).

10.3.2 Установление градуировочных зависимостей с использованием растворов сульфида натрия для выполнения фотометрических измерений

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 500 см^3 наливают приблизительно 400 см^3 дистиллированной воды с pH 9-10, затем градуированными пипетками вместимостью 1, 5 и 10 см^3 добавляют 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,2; 1,5; 1,7; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией сероводорода 100 мкг/см^3. Доводят объём раствора в каждой колбе до метки, закрывают пробкой и перемешивают. Концентрация сероводорода в образцах составит соответственно 0; 50; 100; 150; 200; 240; 300; 340; 400; 500; 600; 800; 1000; 1200; 1600 мкг/дм^3. Образцы готовят поочередно. В каждый образец сразу после доведения раствора до метки и перемешива-

ния пипетками вместимостью 5 $см^3$ добавляют 5 $см^3$ раствора ДМФДА и 5 $см^3$ раствора хлорида железа (III), опуская пипетки до уровня жидкости в колбе. Колбу закрывают пробкой, тщательно перемешивают и не ранее, чем через 30 мин после добавления реактивов, измеряют оптическую плотность растворов.

Оптическую плотность растворов измеряют на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра (типа КФК-3) при длине волны 667 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5, 2 и 1 см для диапазонов массовых концентраций от 50 до 240, от 240 до 500 и от 500 до 1600 $мкг/дм^3$, соответственно. На фотометре, снабженном светофильтрами (типа КФК-2), – при 670 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 и 1 см для диапазонов массовых концентраций от 50 до 400 и от 400 до 1600 $мкг/дм^3$, соответственно.

Оптическую плотность холостого раствора измеряют во всех применяемых кюветах.

Градуировочные зависимости рассчитывают в координатах: концентрация сероводорода, $мкг/дм^3$ – оптическая плотность методом наименьших квадратов.

Типичный вид градуировочных зависимостей для фотометрических измерений приведен на рисунахи Г.3 и Г.4 (приложение Г).

10.3.3 Установление градуировочных зависимостей с использованием растворов тиоацетамида для выполнения экстракционно-фотометрических измерений

В градуированные пробирки вместимостью 5 $см^3$ градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 $см^3$ приливают 0; 0,1; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 $см^3$ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией сероводорода 10,0 $мкг/см^3$ и доводят объем до 5,0 $см^3$ реакционной смесью 10.1.10 и осторожно перемешивают. Образцы готовят поочередно. В каждую пробирку сразу после доведения раствора до метки и перемешивания добавляют 1 $см^3$ раствора ДМФДА, пробирку закрывают пробкой и переворачивают вверх-вниз. Открывают пробирку, добавляют 1 $см^3$ раствора хлорида железа (III), пробирку закрывают пробкой, осторожно перемешивают несколько раз, переворачивая вверх-вниз (не встряхивая), и помещают в темноту на 30 мин.

После развития окраски переносят содержимое пробирок в мерные колбы вместимостью 500 $см^3$, обмывая пробирки несколько раз дистиллированной водой, доводят объем в мерной колбе дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Массовая концентрация сероводо-

рода в образцах составит, соответственно, 0; 2; 5; 10; 15; 20; 30; 40; 60; 80 мкг/дм^3.

Раствор из мерных колб переносят в делительные воронки вместимостью 1000 см^3 и далее выполняют экстракцию образцов, как описано в 11.2.

Измерение оптической плотности экстрактов и расчет градуировочной зависимости проводят, как описано в 10.3.1.

10.3.4 Установление градуировочных зависимостей с использованием растворов тиоацетамида для выполнения фотометрических измерений

В градуированные пробирки вместимостью 5 см^3 градуированными пипетками вместимостью 1, 2, 5 см^3 приливают 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,2; 1,5; 1,7; 2,0; 2,5 см^3 градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 и 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 см^3 аттестованного раствора тиоацетамида с массовой концентрацией 200 мкг/см^3 и доводят объем до 5,0 см^3 реакционной смесью и осторожно перемешивают. Образцы готовят поочередно. В каждую пробирку сразу после доведения раствора до метки и перемешивания добавляют 1 см^3 раствора ДМФДА, пробирку закрывают пробкой и переворачивают вверх-вниз. Открывают пробирку, добавляют 1 см^3 раствора хлорида железа (III), после чего пробирку закрывают пробкой, осторожно перемешивают несколько раз, переворачивая вверх-вниз (не встряхивая) и помещают в темноту на 30 мин.

После развития окраски переносят содержимое пробирок в мерные колбы вместимостью 500 см^3, обмывая пробирки несколько раз дистиллированной водой, доводят объем раствора в мерной колбе дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Концентрация сероводорода в образцах составит, соответственно, 0; 50; 100; 150; 200; 240; 300; 340; 400; 500; 600; 800; 1000; 1200; 1600 мкг/дм^3.

Измерение оптической плотности растворов и расчет градуировочной зависимости проводят, как описано в 10.3.2.

10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении нового раствора ДМФДА, но не реже 1 раза в квартал. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 10.3 (не менее трёх). Допускается проводить контроль стабильности градуировочной характеристики для одной зависимости, если другие не используются для измерений массовой кон-

центрации сероводорода в пробах воды. Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении условий:

$$|X_Г - C_Г| \leq \sigma_R, \quad (2)$$

где $X_Г$ – результат контрольного измерения массовой концентрации сероводорода в образце, мкг/дм^3;

$C_Г$ – приписанное значение массовой концентрации сероводорода в образце, мкг/дм^3;

σ_R – показатель воспроизводимости для массовой концентрации сероводорода $C_Г$, мкг/дм^3 (см. таблицу 2).

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (2), устанавливают новую градуировочную зависимость.

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

10.5 Калибровка склянок для выполнения измерений сероводорода и сульфидов

Подбирают реактивные склянки вместимостью около 500 см^3, объемы которых отличаются друг от друга не более чем на 50 см^3. Затем каждую склянку наполняют водой под пробку, без пузырьков воздуха, количественно переливают воду в сухой мерный цилиндр вместимостью 1000 см^3 и измеряют её объем. Повторяют процедуру 2 раза и среднее из полученных значений принимают за вместимость склянки. Полученную вместимость надписывают либо на склянке несмывающейся краской, либо в журнале, если на склянку наносят её номер.

11 Выполнение измерений

11.1 Подготовка законсервированных проб к выполнению измерений сероводорода и сульфидов

Если на месте отбора пробы проведено консервирование сероводорода ацетатом кадмия, то в лаборатории в пробу пипетками вместимостью 5 $см^3$ добавляют 5 $см^3$ ДМФДА и 5 $см^3$ раствора хлорида железа (III), погружая пипетки до половины склянки и поднимая их вверх по мере вытекания растворов. После введения реактивов склянку закрывают пробкой, тщательно перемешивают и помещают в темное место. Через 30 мин проводят определение сероводорода в соответствие с 11.2. Одновременно выполняют холостой опыт, используя 500 $см^3$ дистиллированной воды.

11.2 Выполнение измерений сероводорода и сульфидов

11.2.1 Если анализируемая вода после фиксирования сероводорода растворами ДМФДА и хлорида железа (III) визуально не окрашена или окраска едва заметна, содержимое склянки переносят в делительную воронку вместимостью 1000 $см^3$, градуированной пипеткой вместимостью 5 $см^3$ добавляют 3 $см^3$ 0,1 %-ного раствора додецилсульфата натрия, встряхивают 10 раз и оставляют стоять 10 мин. Затем добавляют 10 $см^3$ хлороформа и экстрагируют метиленовую синь в течение 2 мин. После расслоения фаз экстракт фильтруют через бумажный фильтр (или комочек ваты), смоченный хлороформом, в градуированную пробирку вместимостью 15 $см^3$. Затем проводят повторную экстракцию 4 $см^3$ хлороформа в течение 2 мин. Экстракт фильтруют в ту же пробирку. Если экстракт после второй экстракции окрашен в голубой цвет, проводят третью экстракцию 3 $см^3$ хлороформа в течение 1 мин. Объединенный экстракт доводят хлороформом до 15 $см^3$, перемешивают и не позднее, чем через 1 ч измеряют оптическую плотность на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 656 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами, – при 670 нм) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 или 1 см в зависимости от интенсивности окраски.

11.2.2 Если анализируемая вода с зафиксированным сероводородом имеет явную голубую окраску, то проводят прямое фотометрическое определение сероводорода, измеряя оптическую плотность водного раствора на фотометре или спектрофотометре при длине волны 667 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами, – при 670 нм) в кюветах с толщиной

поглощающего слоя 5, 2 или 1 см в зависимости от интенсивности окраски.

Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

11.2.3 Если в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см оптическая плотность водных растворов с зафиксированным сероводородом меньше оптической плотности, соответствующей массовой концентрации сероводорода 50 мкг/дм^3, то пробу полностью следует перенести в делительную воронку и провести экстракционно-фотометрическое определение сероводорода, как описано в 11.2.1.

В том случае, когда оптическая плотность водного раствора, измеренная в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см, выходит за пределы градуировочной зависимости, следует разбавить окрашенный раствор и повторить измерение. Для этого пипеткой с одной отметкой отбирают 20 см^3 раствора, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Аналогично разбавляют холостую пробу.

11.2.4 Если оптическая плотность пробы по-прежнему выходит за пределы зависимости, либо когда при добавлении реактивов образуется не синяя, а синевато-фиолетовая (фиолетовая) окраска, или появляется желтовато-белый осадок (муть) серы, при наличии анализируемой воды следует провести повторное определение, предварительно разбавив исходную пробу. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 70 см^3 воды с pH 9-10, затем пипеткой добавляют от 1,0 до 10,0 см^3 анализируемой воды, доводят объем раствора в колбе до метки и перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Затем добавляют по 1 см^3 растворов ДМФДА и хлорида железа (III) и вновь перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность водного раствора.

11.2.5 Определению сероводорода и сульфидов с N,N-диметил-*п*-фенилендиамином мешают взвешенные вещества. Их устраняют соосаждением с гидроксидом алюминия, при этом, однако, теряется и часть сульфидов, нерастворимых в воде, но растворимых в сильнокислой среде.

Кроме того, мешающее влияние на определение сероводорода и сульфидов могут оказывать сульфиты и тиосульфаты при массовой концентрации более 10 мг/дм^3, практически не встречающейся в природных и очищенных сточных водах.

12 Вычисление результатов измерений

12.1 При измерении оптической плотности водного раствора массовую концентрацию сероводорода и сульфидов в анализируемой пробе воды в пересчете на сероводород X, мкг/дм^3, находят по соответствующей градуировочной зависимости.

При разбавлении окрашенного раствора или исходной пробы вводят поправку на разбавление.

12.2 При использовании экстракционного варианта массовую концентрацию сероводорода и сульфидов в анализируемой пробе воды в пересчете на сероводород X, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 500}{V - V_1}, \quad (3)$$

где C – массовая концентрация сероводорода и сульфидов, найденная по градуировочной зависимости, мкг/дм^3;

V – вместимость калиброванной склянки, см^3;

V_1 – суммарный объем растворов ДМФДА и хлорида железа (III), добавляемый в незаконсервированную пробу, см^3; для законсервированной пробы $V_1 = 0$.

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

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

где $\pm\Delta$ – границы характеристик погрешности результатов измерения для данной массовой концентрации сероводорода и сульфидов, мкг/дм^3 (см. таблицу 2).

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

12.4 Допустимо представлять результат в виде:

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

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

12.5 Массовую концентрацию сероводорода в анализируемой пробе воды рассчитывают, исходя из суммарного содержания сероводорода и сульфидов, найденного в результате анализа, а также мольной доли сероводорода в зависимости от температуры и pH воды (см. таблицу 3). Для промежуточных значений температуры мольную долю сероводорода Д находят методом линейной интерполяции.

12.6 Массовую концентрацию сероводорода X_{H_2S}, мкг/дм^3, находят по формуле

$$X_{H_2S} = X \cdot Д, \qquad (6)$$

где X – массовая концентрация сероводорода и сульфидов в пересчете на сероводород, мкг/дм^3;

Д – мольная доля сероводорода в общем содержании сероводорода и сульфидов (см. таблицу 3).

Значения мольной доли, приведенные в таблице 3, можно использовать при минерализации проб от 0,2 до 1,0 г/дм^3. При минерализации менее 0,2 полученное значение X_{H_2S} следует умножить на 1,05; при минерализации более 1 г/дм^3 – на 0,95.

12.7 Результат расчета массовой концентрации сероводорода в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$X_{H_2S} \pm \Delta_{H_2S},\ мкг/дм^3\ (P = 0,95), \qquad (7)$$

где $\pm\Delta_{H_2S}$ – границы характеристик погрешности расчета массовой концентрации сероводорода, мкг/дм^3.

Таблица 3 – Мольная доля сероводорода в зависимости от pH и температуры при минерализации 0,5 г/дм^3

pH	Мольная доля сероводорода, единиц, при температуре, °С						
	0	5	10	15	20	25	30
5,0	0,993	0,992	0,991	0,990	0,990	0,989	0,988
5,1	0,992	0,990	0,989	0,988	0,987	0,986	0,985
5,2	0,989	0,988	0,986	0,985	0,983	0,982	0,981
5,3	0,987	0,985	0,983	0,981	0,979	0,978	0,977
5,4	0,983	0,981	0,978	0,976	0,974	0,972	0,971
5,5	0,979	0,976	0,973	0,970	0,968	0,965	0,963
5,6	0,974	0,970	0,966	0,963	0,959	0,957	0,954
5,7	0,967	0,963	0,958	0,954	0,950	0,946	0,943
5,8	0,959	0,953	0,947	0,942	0,937	0,933	0,929
5,9	0,949	0,942	0,935	0,928	0,922	0,917	0,913
6,0	0,937	0,928	0,919	0,912	0,904	0,898	0,893

Окончание таблицы 3

pH	Мольная доля сероводорода, единиц, при температуре, °С						
	0	5	10	15	20	25	30
6,1	0,922	0,911	0,901	0,891	0,882	0,875	0,869
6,2	0,904	0,891	0,878	0,867	0,856	0,848	0,840
6,3	0,882	0,866	0,851	0,838	0,825	0,816	0,807
6,4	0,856	0,837	0,820	0,804	0,790	0,778	0,768
6,5	0,825	0,803	0,783	0,765	0,749	0,736	0,725
6,6	0,789	0,764	0,741	0,721	0,703	0,689	0,676
6,7	0,748	0,720	0,695	0,673	0,653	0,638	0,624
6,8	0,702	0,671	0,643	0,620	0,598	0,582	0,568
6,9	0,652	0,619	0,590	0,565	0,543	0,526	0,512
7,0	0,598	0,564	0,533	0,508	0,485	0,469	0,454
7,1	0,542	0,506	0,476	0,450	0,428	0,412	0,398
7,2	0,484	0,449	0,419	0,394	0,373	0,358	0,345
7,3	0,427	0,393	0,364	0,341	0,321	0,307	0,295
7,4	0,372	0,339	0,312	0,291	0,273	0,260	0,249
7,5	0,320	0,290	0,265	0,246	0,230	0,218	0,208
7,6	0,272	0,245	0,223	0,206	0,191	0,181	0,173
7,7	0,229	0,205	0,186	0,171	0,158	0,150	0,142
7,8	0,190	0,169	0,153	0,140	0,130	0,122	0,116
7,9	0,158	0,140	0,126	0,115	0,106	0,100	0,095
8,0	0,129	0,114	0,102	0,093	0,086	0,081	0,077
8,1	0,106	0,093	0,083	0,076	0,070	0,065	0,062
8,2	0,086	0,075	0,067	0,061	0,056	0,053	0,050
8,3	0,069	0,061	0,054	0,049	0,045	0,042	0,040
8,4	0,056	0,049	0,043	0,039	0,036	0,034	0,032
8,5	0,045	0,039	0,035	0,032	0,029	0,027	0,026
8,6	0,036	0,031	0,028	0,025	0,023	0,022	0,020
8,7	0,029	0,025	0,022	0,020	0,018	0,017	0,016
8,8	0,023	0,020	0,018	0,016	0,015	0,014	0,013
8,9	0,018	0,016	0,014	0,013	0,012	0,011	0,010
9,0	0,015	0,013	0,011	0,010	0,009	0,009	0,008
9,1	0,012	0,010	0,009	0,008	0,007	0,007	0,007
9,2	0,009	0,008	0,007	0,006	0,006	0,006	0,005
9,3	0,007	0,006	0,006	0,005	0,005	0,004	0,004
9,4	0,006	0,005	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003
9,5	0,005	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003
9,6	0,004	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002
9,7	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
9,8	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
9,9	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
10,0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

12.8 Погрешность расчета массовой концентрации сероводорода Δ_{H_2S}, мкг/дм^3, находят по формуле

$$\Delta_{H_2S} = X_{H_2S} \cdot \sqrt{(\frac{\Delta}{X})^2 + \delta_{pH}^2}, \quad (8)$$

где δ_{pH} – относительная погрешность расчета массовой концентрации сероводорода, обусловленная погрешностью измерения pH.

δ_{pH} принимает значения:

- (0,090·pH – 0,51) при pH от 5,8 до 8,8 включительно;
- 0,3 при pH свыше 8,8;
- при pH ниже 5,8 погрешностью расчета, обусловленной погрешностью измерения pH, можно пренебречь.

12.9 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 и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, 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 в серии из 10 – 12 проб. Для этого отбирают две аликворы пробы воды и выполняют измерения в соответствии с методикой одновременно для обеих аликвот.

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

$$r_к = \left| X_1 - X_2 \right|, \quad (9)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных измерений массовой концентрации сероводорода в пробе, мкг/дм^3.

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

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (10)$$

где σ_r – показатель повторяемости, мкг/дм^3 (см. таблицу 2).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \leq r_п \quad (11)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (11) выполняют внеплановое контрольное измерение с другой пробой воды, при повторном невыполнении условия (11), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.3.1 Для выполнения оперативного контроля используют две аликвоты пробы воды, законсервированные ацетатом кадмия. В одну из аликвот вносят добавку раствора сульфида, погружая пипетку до середины склянки и поднимая её по мере вытекания раствора.

Если в лаборатории используют раствор тиоацетамида, добавку вносят в зафиксированную пробу. Для этого примерно 90 % зафиксированной пробы из склянки переносят в делительную воронку или в коническую колбу (в зависимости от окраски). Добавку готовят аналогично приготовлению градуировочных образцов и вносят в пробу окрашенный раствор из пробирки вместимостью 5 см^3. Оставшейся в склянке частью пробы ополаскивают пробирку 2 – 3 раза, присоединяют остаток к остальной пробе и тщательно ее перемешивают.

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

13.3.3 Результат контрольной процедуры $К_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_к = | X' - X - C | . \quad (12)$$

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

C – величина добавки, мкг/дм^3.

13.3.4 Норматив контроля К, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2} , \quad (13)$$

где $\Delta_{лх'}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации сероводорода в пробе с добавкой, мкг/дм^3;

$\Delta_{лх}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации сероводорода в рабочей пробе, мкг/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 $\Delta_{лх} = 0{,}84 \cdot \Delta_{х}$.

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \quad (14)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости R, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77\sigma_R . \quad (15)$$

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

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

Приложение А
(рекомендуемое)

Регенерация хлороформа

Хлороформные экстракты после окончания анализа собирают в отдельную темную склянку с небольшим количеством дистиллированной воды и затем регенерируют. Для этого слив хлороформа помещают в делительную воронку вместимостью не менее 1 $дм^3$, добавляют равный объем дистиллированной воды и встряхивают воронку 2 мин. После отстаивания хлороформ фильтруют через слой ваты или 2 неплотных бумажных фильтра в перегонную колбу.

Соединяют компоненты установки для перегонки, нагревают колбу на водяной бане и перегоняют хлороформ в стеклянную посуду, отбирая фракцию, кипящую при температуре от 60,5 °С до 62,0 °С. Первую порцию отгона, кипящую ниже 60,5 °С, возвращают в слив, а остаток после отгонки утилизируют в соответствии с установленными правилами. При необходимости повторяют перегонку еще раз, при этом первую порцию отгона и остаток после отгона возвращают в слив.

Для выполнения измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов в воде можно использовать также сливы хлороформа, образующиеся при определении других показателей (кроме металлов). Регенерация этих сливов проводится согласно приведенной выше методике.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов сульфида натрия АР1-S, АР2-S для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов фотометрическим методом с N,N-диметил-*п*-фенилендиамином

Б.1 Назначение и область применения

Методика предназначена для руководства при приготовлении аттестованных растворов, используемых для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов фотометрическим методом в природных и очищенных сточных водах.

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов сульфида натрия в пересчете на сероводород приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	АР1-S	АР2-S
Аттестованное значение массовой концентрации сероводорода, мкг/см^3	1000	100
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации сероводорода (P=0,95), мкг/см^3	± 22	± 2,4

Б.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Б.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Б.3.2 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Б.3.3 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см^3 – 1 шт., 250 см^3 – 1 шт., 500 см^3 – 3 шт.

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

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

Б.3.6 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ – 1 шт., 10 $см^3$ – 2 шт., 25 $см^3$ – 1 шт., 50 $см^3$ – 1 шт.

Б.3.7 Цилиндры мерные исполнения 1,3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 $см^3$ – 1 шт., 25 $см^3$ – 2 шт., 50 $см^3$ – 1 шт., 100 $см^3$ – 1 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

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

Б.3.9 Стаканы, тип В исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ – 1 шт., 150 $см^3$ – 1 шт., 250 $см^3$ –1 шт., 600 $см^3$ – 2 шт.

Б.3.10 Колбы конические Кн исполнения 1, 2, ТХС с пробками по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 $см^3$ – 2 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

Б.3.11 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

Б.3.12 Пробирка градуированная исполнения 1 по ГОСТ 1770-74.

Б.3.13 Склянка СН исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 200 $см^3$.

Б.3.14 Редуктор.

Б.3.15 Азот нулевой марка «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный особой чистоты 1-й сорт по ГОСТ 9293-74.

Б.3.16 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Б.3.17 Шпатель.

Б.3.18 Флаконы темного стекла с притертыми пробками или завинчивающимися крышками для хранения аттестованных растворов вместимостью 100 $см^3$.

Б.3.19 Склянки для хранения растворов из светлого и темного стекла.

Б.3.20 Посуда полиэтиленовая с завинчивающимися пробками вместимостью 500 $см^3$ для хранения растворов.

Б.3.21 Кадмий уксуснокислый, 2-водный (ацетат кадмия) по ГОСТ 5824-79, ч.д.а.

Б.3.22 Йод кристаллический по ГОСТ 4159-79, ч.д.а., или йод, стандарт-титр 0,01 моль/$дм^3$ КВЭ по ТУ 2642-001-3381-3273-97.

Б.3.23 Натрий серноватистокислый пятиводный (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068-86, ч.д.а., или натрий серноватистокислый, стандарт-титр 0,1 моль/$дм^3$ КВЭ по ТУ 2642-001-3381-3273-97.

Б.3.24 Калий двухромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч., или калий двухромовокислый, стандарт-титр 0,1 моль/$дм^3$ КВЭ по ТУ 2642-001-33813273-97.

Б.3.25 Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, ч.
Б.3.26 Калий иодистый (иодид калия) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а.
Б.3.27 Хлороформ (трихлорметан) по ТУ 2631-066-44493179-01, х.ч.

Б.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

Б.4.1 Натрий сернистый, 9-водный (сульфид натрия) по ГОСТ 2053-77, ч.д.а. (допускается квалификация ч.), или марганец сернистый (сульфид марганца (II)) по ТУ 6-09-01-251-85,ч. или магний сернистый (сульфид магния) по ТУ 6-09-03-39-75, ч. или цинк сернистый (сульфид цинка) по ТУ 6-09-4891-80, х.ч.
Б.4.2 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.
Б.4.3 Натрий гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.
Б.4.4 Глицерин по ГОСТ 6259-75, ч.д.а. (допустимо ч.)
Б.4.5 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Б.5 Процедура приготовления вспомогательных растворов

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

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

При использовании стандарта-титра последний растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см^3, затем отбирают пипеткой с одной отметкой 50,0 см^3 полученного раствора, переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают.

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

Растворяют 2,5 г тиосульфата натрия в 500 см^3 дистиллированной воды, которую предварительно кипятят в течение 1,5 ч и охлаждают до комнатной температуры. Для консервации добавляют 2 см^3 хлороформа. Раствор используют не ранее, чем через 5 дней после приготовления. Раствор хранят в склянке из темного стекла. Точную концентрацию тиосульфата натрия определяют в соответствии с Б.5.8 не реже 1 раза в месяц.

При использовании стандарта-титра последний растворяют в предварительно прокипяченной в течение 1,5 ч и охлажденной дистиллированной

воде в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$, затем отбирают пипеткой с одной отметкой 50,0 $см^3$ полученного раствора, переносят его в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают.

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

Растворяют 5 г иодида калия в 25 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 1,3 г кристаллического йода; после его растворения приливают еще 470 $см^3$ дистиллированной воды и перемешивают. Раствор хранят в склянке из тёмного стекла. Точную концентрацию раствора йода устанавливают так, как описано в Б.5.9 не реже 1 раза в месяц.

При использовании стандарта-титра последний растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 250 $см^3$.

Б.5.4 Раствор соляной кислоты (2:1)

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

Б.5.5 Раствор иодида калия, 20 %-ный

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

Б.5.6 Раствор крахмала, 0,5 %-ный

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

Раствор используется до помутнения.

Б.5. 7Раствор ацетата кадмия, 10 %-ный

Растворяют 10 г ацетата кадмия в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

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

Растворяют 2 г гидроксида натрия в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

Б.5.9 Установление точной концентрации раствора тиосульфата натрия

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

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

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

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

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

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

Б.5.10 Установление точной концентрации раствора йода

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 наливают 70 см^3 дистиллированной воды, пипеткой с одной отметкой добавляют 10,0 см^3 раствора йода, затем 10 см^3 раствора соляной кислоты и титруют тиосульфатом натрия до бледно-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 см^3 раствора крахмала и титруют по каплям до обесцвечивания раствора. Титрование повторяют ещё 1 – 2 раза и при отсутствии расхождения в объёмах раствора тиосульфата натрия более 0,05 см^3 за результат принимают среднюю величину. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более чем на 0,05 см^3.

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

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

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

V_4 – объём раствора йода, см^3.

Б.6 Расчет пределов возможных значений погрешностей приготовления вспомогательных растворов

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

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

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

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

Δm – предельная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески дихромата калия, г;

ΔV_5 – предельное отклонение вместимости мерной колбы от номинального значения, $см^3$;

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

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

$$\Delta_д = 0{,}02 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}1}{99{,}9})^2 + (\frac{0{,}0002}{0{,}4904})^2 + (\frac{0{,}5}{500})^2} = 0{,}000029 \text{ моль/дм}^3$$

Б.6.2 Расчет предела возможных значений погрешности $\Delta_т$, моль/$дм^3$, приготовления раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,0200 моль/$дм^3$ КВЭ проводят по формуле

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

где ΔV_1 – предельное отклонение объема V_1 от номинального значения, $см^3$;

ΔV_2 – предельное отклонение объема V_2 от номинального значения, $см^3$.

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

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

Б.6.3 Расчет предела возможных значений погрешности $\Delta_и$, моль/$дм^3$, приготовления раствора йода с молярной концентрацией 0,02 моль/$дм^3$ КВЭ проводят по формуле

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

где ΔV_3 – предельное отклонение объема V_3 от номинального значения, $см^3$;

ΔV_4 – предельное отклонение объема V_4 от номинального значения, $см^3$.

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

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

Б.7 Процедура приготовления аттестованных растворов

Б.7.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-S

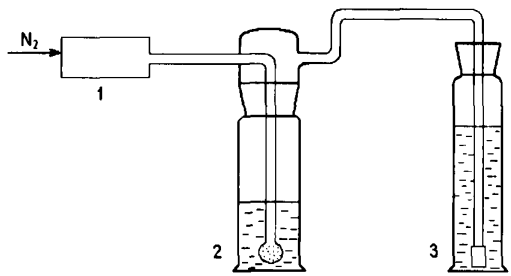
Б.7.1.1 Для приготовления раствора АР1-S из сульфида натрия выбирают крупные прозрачные кристаллы с едва заметным зеленоватым или сероватым оттенком (мутные мелкие кристаллы непригодны), ополаскивают дистиллированной водой для удаления следов серы и сульфатов с поверхности и отжимают фильтрованной бумагой.

Взвешивают 0,4 г обработанных кристаллов сульфида натрия, помещают во флакон из темного стекла, растворяют в 25 см^3 дистиллированной воды с pH 9-10, добавляют 25 см^3 глицерина и тщательно перемешивают.

Точную концентрацию сульфида в полученном растворе определяют йодометрически как описано в Б.7.2.

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

Б.7.1.2 Для получения раствора сульфида натрия из нерастворимого в воде сульфида используют установку, изображенную на рисунке Б.1.



1 – редуктор; 2 – реакционная склянка (склянка для отдувки);
3 – поглотительная склянка

Рисунок Б.1 - Схема установки для отдувки сероводорода

В склянку для отдувки **2** помещают 2,0 г сульфида магния (или 3,0 г сульфида марганца, или 3,5 г сульфида цинка), 35 см^3 дистиллированной во-

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

Точную концентрацию сульфида натрия в пересчете на сероводород определяют согласно Б.7.2.

Б.7.2. Установление точной концентрации сульфида в аттестованном растворе AP1-S

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

Массовую концентрацию сульфида в пересчете на сероводород C_1, мкг/$см^3$, находят по формуле

$$C_1 = \frac{(C_и \cdot V_6 - C_т \cdot V_7) \cdot 17{,}04 \cdot 1000}{V_8}, \qquad (Б.6)$$

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

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

17,04 – масса моля КВЭ сероводорода, г/моль;

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

Б.7.3 Приготовление аттестованного раствора AP2-S.

Объем раствора АР1-S, $см^3$, который необходимо взять для получения 50,0 $см^3$ аттестованного раствора АР2-S с массовой концентрацией сероводорода 100 $мкг/см^3$, рассчитывают по формуле

$$V_{AP1\text{-}S} = \frac{100 \cdot 50}{C_1} = \frac{5000}{C_1}. \qquad (Б.7)$$

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 30 $см^3$ дистиллированной воды с pH 9-10, приливают рассчитанный объем аттестованного раствора АР1-S градуированной пипеткой вместимостью 5 $см^3$, опуская пипетку до уровня воды в колбе, доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой с pH 9-10 и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию сероводорода 100 $мкг/см^3$.

Б.8 Расчет пределов возможных значений погрешностей приготовления аттестованных растворов

Б.8.1 Расчет предела возможных значений погрешности Δ_1, $мкг/см^3$, приготовления раствора АР1-S, проводят по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_т}{C_т}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_и}{C_и}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_6}}{V_6}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_7}}{V_7}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_8}}{V_8}\right)^2}, \qquad (Б.8)$$

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

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

Δ_{V_8} – предельное значение возможного отклонения объема V_8 от номинального значения, $см^3$;

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-S равен:

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

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

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_9}}{V_9}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{10}}}{V_{10}}\right)^2}, \qquad (Б.9)$$

где C_2 – приписанное раствору АР2-S значение массовой концентрации сероводорода, мкг/см^3;

ΔV_9 – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_9 – номинальная вместимость мерной колбы, см^3 ;

ΔV_{10} – предельное значение возможного отклонения объема V_{10} от номинального значения, см^3;

V_{10} – объем раствора АР1-S, отобранный пипеткой, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-S равен:

$$\Delta_2 = 100 \cdot \sqrt{(\frac{22}{1000})^2 + (\frac{0{,}2}{50})^2 + (\frac{0{,}05}{5})^2} = 1{,}9 \text{ мкг/см}^3.$$

Б.9 Требования безопасности

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

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

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

Б.10 Требования к квалификации операторов

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

Б.11 Требования к маркировке

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

Б.12 Условия хранения

Б.12.1 Аттестованный раствор АР1-S хранят в плотно закрытой темной склянке в холодильнике не более 3 сут.

Б.12.2 Аттестованный раствор АР2-S хранению не подлежит, раствор следует готовить непосредственно перед применением и использовать в течение 3 ч.

Приложение В
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованного раствора тиоацетамида АРЗ-S для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов фотометрическим методом с N,N-диметил-*п*-фенилендиамином

В.1 Назначение и область применения

Методика предназначена для руководства при приготовлении аттестованного раствора АРЗ-S, используемого для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов фотометрическим методом в природных и очищенных сточных водах.

В.2 Метрологические характеристики

В.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации тиоацетамида в пересчете на сероводород в растворе АРЗ-S составляет 200 мкг/см^3.

В.2.2 Граница погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации тиоацетамида в пересчете на сероводород в растворе АРЗ-S составляет ± 3,1 мкг/см^3.

В.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

В.3.2 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

В.3.3 Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см^3.

В.3.4 Стакан, тип В исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 см^3.

В.3.5 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82.

В.3.6 Полиэтиленовый флакон вместимостью 1000 см^3.

В.3.7 Склянка из темного стекла с завинчивающейся пробкой с полиэтиленовым вкладышем вместимостью 250 см^3 для хранения аттестованного раствора АРЗ-S.

В.4 Исходные компоненты растворов

В.4.1 Тиоацетамид (тиоуксусной кислоты амид) по ТУ 6-09-4000-75, ч.

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

В.4.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

В.5 Процедура приготовления вспомогательных растворов

Раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/дм^3

Растворяют 4 г гидроксида натрия в 1000 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде. Срок хранения не ограничен.

В.6 Процедура приготовления раствора тиоацетамида АРЗ-S

В щелочной среде 1 моль тиоацетамида CH_3CSNH_2 образует 1 моль сульфида натрия (при пересчете на сероводород - 1 моль сероводорода):

$$CH_3CSNH_2 + 3NaOH \rightarrow CH_3COONa + Na_2S + NH_4OH$$

Взвешивают в бюксе на лабораторных весах высокого класса точности 0,110 – 0,111 г тиоацетамида с точностью до четвертого знака после запятой, количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 250 см^3, растворяют в небольшом количестве раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм^3, доводят объём раствора до метки тем же раствором и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию сероводорода 200 мкг/см^3.

В.7 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АРЗ-S

Аттестованное значение массовой концентрации сероводорода в растворе АРЗ-S С, мкг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 34{,}08 \cdot 10^6}{V \cdot 75{,}13}, \qquad (B.1)$$

где m – масса навески тиоацетамида, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3;

34,08 и 75,13 – молярные массы сероводорода и тиоацетамида, соответственно, г/моль.

Расчет погрешности приготовления раствора АРЗ-S, Δ, мкг/см^3, выполняют по формуле

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

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

μ – массовая доля основного вещества (тиоацетамида) в реактиве, приписанная реактиву квалификации «ч», %;

Δ_m – предельная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное отклонение вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

Погрешность приготовления раствора АРЗ-S равна:

$$\Delta = 200 \cdot \sqrt{(\frac{1,5}{98,5})^2 + (\frac{0,0002}{0,1105})^2 + (\frac{0,30}{250})^2} = 3,1 \text{ мкг/см}^3.$$

В.8 Требования безопасности

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

В.9 Требования к квалификации операторов

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

В.10 Требования к маркировке

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

В.11 Условия хранения

Раствор АРЗ-S хранят в плотно закрытой темной склянке в холодильнике не более 3 сут.

Приложение Г
(справочное)

Градуировочные зависимости для определения сероводорода и сульфидов



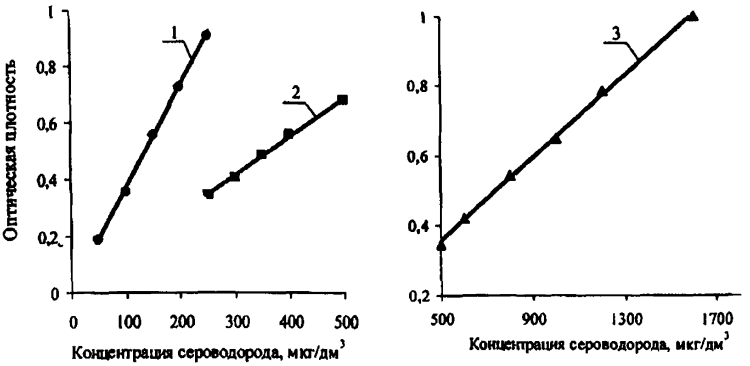
1 - кювета 2 см; 2 – кювета 1 см

Рисунок Г.1 - Градуировочные зависимости для экстракционно-фотометрических измерений на спектрофотометрах или фотометрах с непрерывной разверткой спектра при длине волны 656 нм



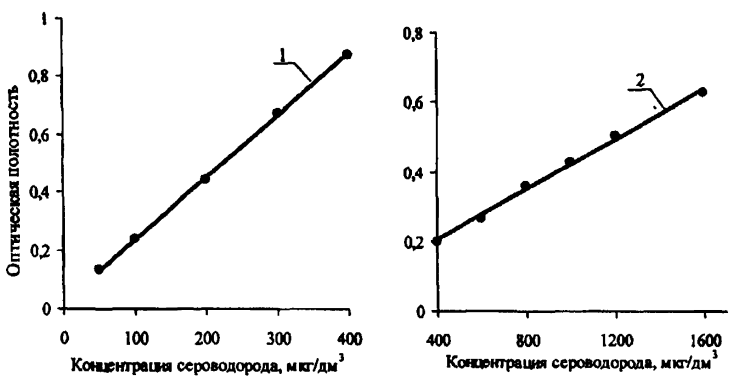
1 - кювета 2 см; 2 – кювета 1 см

Рисунок Г.2 - Градуировочные зависимости для экстракционно-фотометрических измерений на фотометрах, снабженных светофильтрами; светофильтр 670 нм



1 – кювета 5 см; 2 – кювета 2 см; 3 – кювета 1 см

Рисунок Г.3 - Градуировочные зависимости для фотометрических измерений на спектрофотометрах или фотометрах с непрерывной разверткой спектра при длине волны 667 нм



1 – кювета 5 см; 2 – кювета 1 см

Рисунок Г.4 - Градуировочные зависимости для фотометрических измерений на фотометрах, снабженных светофильтрами; светофильтр 670 нм

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 **№ 104.24-2009**

Методика выполнения измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов в водах фотометрическим методом с N,N-диметил-n-фенилендиамином,

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт

и регламентированная РД 52.24.450-2010 Массовая концентрация сероводорода и сульфидов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с N,N-диметил-n-фенилендиамином,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

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 массовых концентраций сероводорода и сульфидов X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Экстракционно-фотометрическое измерение				
От 2 до 80 вкл.	0,3 + 0,02·X	0,4+0,04·X	0,3 + 0,03·X	1+0,084·X
Фотометрическое измерение				
От 50 до 4000 вкл.	3 + 0,01·X	5+0,02·X	4 + 0,02·X	12+0,048·X

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

Диапазон измеряемых концентраций сероводорода и сульфидов X, мкг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мкг/дм^3
Экстракционно-фотометрическое измерение		
От 2 до 80 вкл.	0,8+0,06·X	1,1+0,11·X
Фотометрическое измерение		
От 50 до 4000 вкл.	8 + 0,03·X	14+0,06·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 среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.450-2010.

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

Дата выдачи 7 сентября 2009 г.



Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru