МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»
_____ Г.М. Цветков
_____ 2002 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СЕРОВОДОРОДА, СУЛЬФИДОВ И ГИДРОСУЛЬФИДОВ В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:4.178-02

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА, 2002 г.
(издание 2010 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» (ФГУ «ЦЭКА»).

Зам. директора ФГУ «ЦЭКА» – главный метролог К.И. Машкович

Разработчик:

Аналитический центр ЗАО «РОСА»

Адрес: 119297 , г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр 35
Телефон: (495) 439-52-13
Факс: (495) 435-13-00

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру: ФР.1312001.00349

Настоящий нормативный документ устанавливает методику суммарного определения массовой концентрации сероводорода, гидросульфидов и сульфидов (далее сульфиды) в питьевых, природных и сточных водах в диапазоне массовых концентраций от 0,002 мг/дм^3 до 10 мг/дм^3 в расчете на сульфид-ион. Методика позволяет определять сумму растворенных и взвешенных сульфидов за исключением сульфидов, труднорастворимых в растворе серной кислоты, а именно сульфидов меди, серебра, висмута и ртути.

Методика может быть использована для определения в пробе только растворенных сульфидов, но при условии освобождения от взвешенных веществ на месте отбора проб. В зависимости от количества и природы взвешенных веществ, для этих целей используют фильтрование или коагулирование.

Продолжительность анализа одной пробы 1 час, серии из 10 проб — 2,5 часа.

Высокие содержания сульфидов (в концентрациях более 10 мг/дм^3), могут частично или полностью подавлять реакцию образования окрашенного соединения. В этом случае после добавления растворов N,N- диметил-п-фенилендиамина (ДМФДА) и железа (III) образуется либо фиолетовая окраска, либо выпадает белый осадок элементарной серы и ощущается характерный запах сероводорода (см. раздел 9).

Мешающее влияние взвешенных веществ устраняется в процессе выполнения анализа.

Нитриты не мешают определению в концентрациях до 10 мг/дм^3.

Сульфиты и тиосульфаты в концентрациях свыше 10 мг/дм^3 мешают определению сероводорода и сульфидов, занижая результаты анализа. При анализе проб с высоким содержанием сульфитов и тиосульфатов необходимо увеличить время выдержки при проведении реакции с ДМФДА до 4 – 5 часов.

Белки мешают определению, т.к. затрудняют экстракцию окрашенного соединения хлороформом. В некоторых случаях, при содержании сульфидов более 0,1 мг/дм^3, мешающее влияние белков можно устранить разбавлением пробы перед экстракцией.

При анализе некоторых сточных вод, образующийся окрашенный комплекс может сорбироваться на взвеси, что делает невозможным его полную экстракцию. Для анализа таких вод необходимо использовать методику с процедурой отдувки сероводорода при pH 4.

В присутствии гидрокарбонат- или карбонат-ионов, при добавлении сильнокислого раствора реактива ДМФДА, выделяющийся диоксид углерода может увлечь с собой образующийся сероводород, что приведет к занижению

результата анализа. Чтобы избежать потерь сероводорода реактив добавляют осторожно, быстро закрывают флакон крышкой и перемешивают его, переворачивая несколько раз.

Блок-схема анализа приведена в Приложении 1.

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает с вероятностью P=0,95 получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Значения показателей точности, правильности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, (в расчете на S^{2-}) мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R,%	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \delta$, %
от 0,002 до 0,01 вкл.	7	18	7	36
св. 0,01 до 1 вкл.	5	12,5	6	25
св. 1 до 10 вкл.	5	9,5	5	19

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на взаимодействии сероводорода и сульфидов с продуктами окисления N,N- диметил-п-фенилендиамина солью железа (III) с образованием метиленовой сини, экстракции полученного красителя хлороформом в присутствии додецилсульфата натрия и измерении оптической плотности окрашенного раствора при длине волны 656 нм.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1 Средства измерений

3.1.1 Бюретка вместимостью 25 см^3 по ГОСТ 292512, класс точности 2;

3.1.2 Весы лабораторные аналитические по ГОСТ Р 53228;

3.1.3 Государственный стандартный образец (ГСО) состава водного раствора сульфид-ионов;

3.1.4 Колбы мерные вместимостью 25, 50, 100, 250, 500, 1000 см^3 по ГОСТ 1770 с притертыми пробками, класс точности 2;

3.1.5 Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10, 25 $см^3$ по ГОСТ 29227, класс точности 2;

3.1.6 Пипетки с одной меткой вместимостью 1, 2, 5, 10, 20, 25, 50 $см^3$ по ГОСТ 29169, класс точности 2;

3.1.7 pH–метр любой марки со стеклянным электродом и электродом сравнения, обеспечивающий точность измерения не ниже 0,3 ед.pH;

3.1.8 Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий проводить измерение при длине волны 656 нм, снабженный кюветами с толщиной поглощающего слоя 1 см и 5 см;

3.1.9 Термометр стеклянный лабораторный, обеспечивающий измерение температур в диапазоне от 0 до 50 °С с точностью не менее ± 0,5 °С;

3.1.10 Цилиндры мерные вместимостью 50, 100, 250, 500 $см^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

Допускается использование других средств измерения, в том числе импортных, метрологические характеристики которых не хуже, чем у вышеуказанных.

3.2 Вспомогательные устройства

3.1.1 Вата медицинская гигроскопическая, нестерильная;

3.1.2 Воронки делительные вместимостью 500, 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336;

3.1.3 Воронки стеклянные диаметром 4 см по ГОСТ 25336;

3.1.4 Колба коническая вместимостью 250 $см^3$ по ГОСТ 25336 с притертой пробкой;

3.1.5 Палочка стеклянная длиной 12-15 см;

3.1.6 Плитка электрическая любой марки с закрытой спиралью с регулятором температуры;

3.1.7 Стаканы из стекла термостойкие вместимостью 25, 50, 100, 2000 $см^3$ по ГОСТ 25336;

3.1.8 Фильтровальная бумага (для высушивания кристаллов сульфида натрия);

3.1.9 Флаконы для отбора проб пластиковые или стеклянные вместимостью 500 $см^3$ с притертыми или завинчивающимися пробками с пластиковым вкладышем;

3.1.10 Флаконы из тёмного стекла для хранения растворов;

3.1.11 Холодильник бытовой, обеспечивающий хранение проб при температуре 2 - 10 °С;

3.1.12 Шпатель;

3.1.13 Штатив для делительных воронок.

3.2 Реактивы и материалы

3.2.1 N,N-диметил-п-фенилендиамин сернокислый (ДМФДА), ч.д.а. по ТУ 6-09-07-614;

3.2.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деионизованная по ГОСТ Р 52501;

3.2.3 Натриевая соль додецил серной кислоты (натрия додецилсульфат), ч.д.а. по ТУ 6-09-10-1405;

3.2.4 Железо-аммонийные квасцы, ч.д.а. по ГОСТ 4205;

3.2.5 Йод, стандарт-титр, 0,1 моль/дм^3 эквивалента по ТУ 2642-001-07500602;

3.2.6 Калий двухромовокислый (калия бихромат), стандарт-титр 0,1 моль/дм^3 эквивалента ТУ 2642-001-49415344;

3.2.7 Калий йодистый (калия йодид), ч.д.а. по ТУ 6-09-3909;

3.2.8 Крахмал растворимый, ч.д.а. по ГОСТ 10163;

3.2.9 Натрий сернистый 9 – водный (натрия сульфид), ч.д.а. по ГОСТ 2053;

3.2.10 Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат 5-водный), стандарт-титр 0,1 моль/дм^3 эквивалента по ТУ 2642-001-07500602;

3.2.11 Натрий сернокислый безводный (натрия сульфат), х.ч. по ГОСТ 4166;

3.2.12 Серная кислота, ч.д.а. по ГОСТ 4204;

3.2.13 Трихлорметан (хлороформ), ч.д.а. по ТУ 2631-020-11291058;

3.2.14 Уксусная кислота ледяная, х.ч. по ГОСТ 61;

3.2.15 Цинк уксуснокислый 2-водный (цинка ацетат), х.ч. по ГОСТ 5823;

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не хуже, чем у вышеуказанных.

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.019.

4.1.2 При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.1.3 Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004

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

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию инженера-химика или техника-химика и опыт работы в химической лаборатории.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(22 ± 5)°С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С
частота переменного тока	(50 ± 1) Гц
напряжение в электросети	(220 ± 10) В.

7 ОТБОР ПРОБ

7.1 Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб» и ГОСТ Р 51593-2000 «Отбор проб. Питьевая вода».

7.2 Объём отбираемой пробы должен быть не менее 500 $см^3$.

7.3 Пробы для анализа отбирают пробоотборниками, рекомендованными для каждого типа воды соответствующими нормативными документами.

7.4 Вследствие неустойчивости сероводорода и сульфидов на месте отбора пробы проводят их консервацию раствором уксуснокислого цинка с концентрацией 1 моль/$дм^3$ из расчета 4 $см^3$ на 1000 $см^3$ пробы воды. При внесении консерванта в отобранную пробу пипетку с раствором ацетата цинка погружают до середины флакона и выливают содержимое, поднимая пипетку.

Допускается предварительное внесение консерванта во флакон перед отбором пробы с последующим заполнением флакона пробой воды доверху. Флакон закрывают пробкой так, чтобы под пробкой не оставалось воздушных пузырьков. Содержимое флакона перемешивают переворачиванием.

7.5 Если в дальнейшем требуется раздельное определение концентрации форм сероводорода (сероводород, гидросульфид-ион, сульфид-ион), то на месте отбора пробы необходимо измерить pH с точностью ± 0,3 ед. pH и температуру с точностью ± 0,5 °С.

7.6 Консервированную раствором ацетата цинка пробу воды можно хранить до анализа не более 6 часов при температуре 2 – 10°С. При необходимости более длительного хранения пробы на месте отбора или по доставке в лабораторию законсервированной пробы добавляют реактивы для получения окрашенного соединения. В этом случае проба может храниться до 3 суток в темноте при комнатной температуре и до 5 суток при температуре 2 – 10 °С.

7.7 При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- место, время и дата отбора;
- определяемый показатель;
- шифр пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Приготовление растворов

8.1.1 Приготовление 1 моль/дм^3 раствора уксуснокислого цинка.

В мерной колбе вместимостью 1000 см^3 растворяют 220 г уксуснокислого цинка, при появлении опалесценции прибавляют несколько капель уксусной кислоты до получения прозрачного раствора. Объём раствора доводят дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора 3 месяца[1].

8.1.2 Приготовление раствора ДМФДА, 5 г/дм^3.

5 г ДМФДА помещают в термостойкий стакан вместимостью 2000 см^3 с отметкой, соответствующей 1000 см^3, и растворяют в 250 см^3 дистиллированной воды. При перемешивании осторожно прибавляют концентрированную серную кислоту, доводя объём раствора до 1000 см^3. Полученный раствор охлаждают. После охлаждения при необходимости объём раствора доводят серной кислотой ещё раз до 1000 см^3. Срок хранения раствора во флаконе из темного стекла 6 месяцев.

8.1.3 Приготовление 5 % -ного раствора железо-аммонийных квасцов.

50 г железо-аммонийных квасцов растворяют в 950 см^3 дистиллированной воды с добавлением 10 см^3 концентрированной серной кислоты. Срок хранения раствора 3 месяца.

[1] *Если не указаны особые условия хранения растворов, то их хранят при комнатной температуре.*

Примечание: *В случае плохой растворимости железо-аммонийных квасцов рекомендуется подогреть полученный раствор на водяной бане до полного растворения соли.*

8.1.4 Приготовление 0,1 %-ного раствора додецилсульфата натрия.

0,5 г додецилсульфата натрия растворяют в 500 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора 3 месяца.

8.1.5 Подготовка дистиллированной воды для приготовления растворов сульфида натрия.

Дистиллированную воду нагревают до кипения и кипятят 15 – 20 минут. Затем воду быстро охлаждают под струей холодной воды (осторожно!) до комнатной температуры. Для приготовления всех растворов сульфида натрия должна быть использована только свежепрокипяченная вода.

8.1.6 Приготовление основного раствора сульфида натрия с концентрацией 100 мг/дм^3 в расчете на сульфид-ион.

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 5 см^3 раствора ГСО. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив 3 часа, поэтому его следует готовить непосредственно перед использованием.

8.1.7 Приготовление рабочего раствора сульфида натрия с концентрацией 1 мг /дм^3 в расчете на сульфид-ион.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 основного раствора сульфида натрия (приготовленного по п. 8.1.6) и доводят объём раствора до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив не более 1 часа, поэтому его следует готовить непосредственно перед использованием.

Примечание: *Допускается приготовление растворов сульфида натрия из соли (Na_2S $9H_2O$). В этом случае перед приготовлением градуировочных растворов необходимо установить точную концентрацию основного раствора сульфида натрия (в расчете на сульфид-ион) Процедуры приготовления необходимых растворов и установления точной концентрации раствора сульфида натрия приведены в Приложении 3.*

8.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят из рабочего раствора сульфида натрия (п. 8.1.7) с концентрацией 1 мг/дм^3 в расчете на сульфид-ион в соответствии с Таблицами 2 и 3.

В зависимости от типа анализируемых проб готовят такую градуировочную шкалу (или несколько градуировочных шкал), которая позволяла бы проводить анализ во всем диапазоне ожидаемых содержаний сульфидов в пробах.

В мерную колбу наливают раствор ацетата цинка и дистиллированную воду, подготовленную по п. 8.1.5, заполняя объём колбы водой

приблизительно на 4/5 от номинального. Затем пипеткой прибавляют рабочий раствор сульфида натрия в соответствии с таблицами 2 и 3, опуская пипетку до уровня воды в колбе. Раствор перемешивают переворачиванием (не встряхивать!).

Сразу после этого для градуировочных растворов I и II в мерную колбу прибавляют 6 $см^3$ раствора ДМФДА и 10 $см^3$ раствора железо-аммонийных квасцов, а для градуировочных растворов III соответственно 3 $см^3$ и 5 $см^3$ растворов реактивов. Колбу закрывают пробкой, перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой, вновь перемешивают, помещают в темное место и приступают к приготовлению следующего раствора.

После добавления реактивов растворы должны быть выдержаны в темном месте не менее 30 мин.

Таблица 2

Условия приготовления градуировочных растворов, рекомендуемых для анализа питьевой и природной воды

Раствор	Градуировочные растворы I (для кюветы 5 см)				Градуировочные растворы II (для кюветы 1 см)			
	V колбы, $см^3$	V ацетата цинка, $см^3$	V рабочего раствора, $см^3$	Концентрация градуировочного раствора (в расчете на S^{2-}), $мг/дм^3$	V колбы, $см^3$	V ацетата цинка, $см^3$	V рабочего раствора, $см^3$	Концентрация градуировочного раствора (в расчете на S^{2-}), $мг/дм^3$
1	500	2	1,00	0,002	500	2	5,00	0,01
2			2,00	0,004			10,0	0,02
3			3,00	0,006			15,0	0,03
4			4,00	0,008			20,0	0,04
5			5,00	0,010			25,0	0,05

Таблица 3

Условия приготовления градуировочных растворов, рекомендуемых для анализа сточной воды

Раствор	Градуировочные растворы III (для кюветы 1 см)			
	V колбы, $см^3$	V ацетата цинка, $см^3$	V рабочего раствора, $см^3$	Концентрация градуировочного раствора (в расчете на S^{2-}), $мг/дм^3$
1	250	1	5,00	0,02
2			10,0	0,04
3			15,0	0,06
4			20,0	0,08
5			25,0	0,10

Примечание: *В случае приготовления растворов из сухой соли (см. Приложение 3), точные значения концентраций сульфидов (в мг/дм^3) в полученных растворах рассчитывают с учетом точной концентрации сульфида в рабочем растворе и соответствующего разбавления по формуле:*

$$X_{град.} = \frac{X_{раб} \times V_{раб}}{V_{колбы}}, \qquad (3)$$

где $X_{град}$ — *точная концентрация сульфид-иона в градуировочном растворе сульфида натрия, мг/дм^3;*

$X_{раб}$ — *точная концентрация сульфид-иона в рабочем растворе сульфида натрия, мг/дм^3;*

$V_{раб}$ — *объём рабочего раствора сульфида натрия, взятый для разбавления, см^3;*

$V_{колбы}$ — *объём колбы для приготовления градуировочного раствора сульфида натрия, см^3.*

8.3 Установление градуировочных характеристик

Для анализа проб с содержанием сульфид-иона в диапазоне от 0,002 до 0,05 мг/дм^3 устанавливают градуировочные зависимости, используя градуировочные растворы I и II, для проб с содержанием сульфид-иона свыше 0,02 мг/дм^3 - градуировочные растворы III.

Окрашенный градуировочный раствор переносят в делительную воронку вместимостью 1000 см^3 (градуировочные растворы I и II) или 500 см^3 (градуировочные растворы III). В растворы I и II прибавляют по 3,0 см^3, а в растворы III по 1,5 см^3 раствора додецилсульфата натрия, воронку закрывают пробкой, встряхивают содержимое 10 раз и оставляют на 10 минут. Затем добавляют 10 см^3 хлороформа и встряхивают в течение 2 мин. После расслоения фаз хлороформный слой сливают через вату, смоченную хлороформом, в мерную колбу вместимостью 25 см^3. Экстракцию проводят ещё дважды 10 и 5 см^3 хлороформа, собирая экстракт в мерную колбу. При необходимости доводят объём раствора до метки хлороформом и перемешивают. Сразу же измеряют оптическую плотность раствора с помощью фотометра при длине волны 656 нм. Для градуировочных растворов I используют кюветы с толщиной оптического слоя 5 см, а для градуировочных растворов II и III — 1 см.

Внимание! *Экстракцию градуировочных растворов проводят последовательно. Только после измерения оптической плотности предыдущего раствора приступают к проведению экстракции следующего.*

Устанавливают градуировочные зависимости отдельно для градуировочных растворов I, II и III в координатах оптическая плотность — концентрация сульфид-ионов, мг/дм^3 .

Градуировочные зависимости устанавливают заново при смене партии любого из реактивов, а также после ремонта прибора, но не реже чем 1 раз в 3 месяца.

8.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной зависимости проводят по одному градуировочному раствору перед выполнением серии анализов. Градуировочную зависимость считают стабильной в случае, если полученное значение концентрации градуировочного раствора отличается от аттестованного значения не более, чем на 25 %.

Если условие стабильности градуировочной зависимости не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторный анализ этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная зависимость нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием не менее 2-х других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении отклонения результата строят новую градуировочную зависимость.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Во флакон с приблизительно 500 $см^3$ законсервированной пробы воды прибавляют 6 $см^3$ раствора ДМФДА и 10 $см^3$ раствора железо-аммонийных квасцов, опуская пипетки до середины флакона и поднимая вверх по мере вытекания раствора. Флакон быстро закрывают, содержимое перемешивают и оставляют в темном месте не менее, чем на 1 час. После добавления реактивов допускается более длительная выдержка и/или хранение пробы (см. п. 7.5.).

Внимание! Реакцию с ДМФДА необходимо проводить как можно быстрее после отбора и консервирования пробы, но не позднее, чем через 6 часов.

Если окраска пробы визуально не заметна, то отбирают цилиндром 500 $см^3$ пробы, переносят ее в делительную воронку вместимостью 1000 $см^3$, прибавляют 3,0 $см^3$ раствора додецилсульфата натрия и проводят экстракцию хлороформом так же, как при построении градуировочной зависимости (п. 8.3.).

Если проба окрашена в синий или сине-зеленый цвет, то в зависимости от интенсивности окраски, отбирают цилиндром 250 $см^3$ пробы или меньший её объём, доведенный до 250 $см^3$ дистиллированной водой, переносят в делительную воронку вместимостью 500 $см^3$, добавляют 1,5 $см^3$ раствора

додецилсульфата натрия. Далее проводят экстракцию хлороформом, как описано выше (п.8.3).

Примечание: *Если хлороформный слой представляет собой устойчивую эмульсию с водой, то его сливают в стаканчик вместимостью 50 см^3, прибавляют небольшими порциями безводный сульфат натрия и, перемешивая палочкой, добиваются осветления хлороформа. Высушенный таким образом хлороформный экстракт сливают в мерную колбу вместимостью 25 см^3 через слой ваты, смоченной хлороформом. При необходимости доводят объём раствора до метки хлороформом.*

Измеряют оптическую плотность полученного экстракта относительно хлороформа с помощью фотометра при длине волны 656 нм. При экстракции из 500 см^3 пробы измерения проводят в кюветах с толщиной оптического слоя 5 см или 1 см в зависимости от интенсивности окраски хлороформного экстракта. При экстракции из 250 см^3 пробы (или меньшего объёма) – в кювете 1 см. Концентрацию сульфидов в анализируемом образце находят по соответствующей градуировочной зависимости. Если пробу предварительно разбавляли, то в расчетах учитывают разбавления.

Примечание: *В случае обнаружения сульфидов в концентрации более 4 мг/дм^3 простое разбавление окрашенного раствора применять нельзя. В этом случае необходимо к окрашенной пробе добавить дополнительно раствор ДМФДА с концентрацией 50 г/дм^3 из расчета 6 см^3 на 500 см^3 пробы (раствор готовят аналогично п. 8.1.2, используя 50 г реактива). На анализ берут аликвоту окрашенной пробы, разбавляют ее дистиллированной водой до 250 см^3 и проводят экстракцию, как описано выше.*

10 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Суммарную концентрацию сероводорода, гидросульфид- и сульфид ионов в анализируемой пробе (в расчете на сульфид-ион) X_S^{2-}, мг/дм^3, находят по соответствующей градуировочной зависимости.

Если пробу предварительно разбавляли, то концентрацию рассчитывают по формуле:

$$X_S^{2-} = \frac{X_{град} \cdot V_{колбы}}{V_{пробы}}, \qquad (4)$$

где $X_{град}$ – суммарная концентрация сероводорода, гидросульфид- и сульфид-ионов, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3;

$V_{колбы}$ – объём мерной колбы, использованной для установления градуировочной зависимости, см^3;

$V_{пробы}$ – объём аликвоты пробы, взятой для анализа, см^3.

10.2 При необходимости представления полученного результата в концентрации, выраженной в мг/дм^3 в расчете на сероводород, её рассчитывают по формуле:

$$X_{H2S} = X_S^{2-} \times 1{,}0625, \qquad (5)$$

где X_S^{2-} — суммарная концентрация сероводорода, гидросульфид- и сульфид-ионов, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3 в расчете на сульфид-ион;

1,0625 — коэффициент пересчета

Сероводород и растворимые в воде сульфиды в водных растворах существуют в трех равновесных формах (H_2S, HS^- и S^{2-}). Наибольшее влияние на соотношение форм сероводорода оказывает pH раствора. При pH менее 5 в воде присутствует преимущественно (до 98 %) сероводород, при значениях pH от 5 до 9 — сероводород и гидросульфид-ионы, в интервале pH 9 – 12 преобладает гидросульфид- ион, а при pH > 12 гидросульфид- и сульфид- ионы.

В случае, если в пробе все сульфиды или их подавляющее количество находятся в растворенном виде, можно рассчитать концентрацию каждой из форм сероводорода отдельно, используя методику расчета, приведенную в Приложении 2.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Результаты количественного анализа в протоколе представляют в виде:

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

где Δ - характеристика погрешности.

Результаты измерений округляют с точностью:

при содержании менее 0,01 мг/дм^3	—	0,0001 мг/дм^3;
при содержании от 0,01 до 0,1 мг/дм^3	—	0,001 мг/дм^3;
при содержании от 0,1 до 1 мг/дм^3	—	0,01 мг/дм^3;
при содержании свыше 1 мг/дм^3	—	0,1 мг/дм^3.

12 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значения r приведены в таблице 4.

12.2 При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в таблице 4.

Таблица 4

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя параллельными результатами измерений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,002 до 0,01 вкл.	19	50
Св. 0,01 до 1 вкл.	14	35
Св. 1 до 10 вкл.	14	27

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности и среднеквадратического отклонения повторяемости и промежуточной прецизионности).

13.2 Контроль процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля (ОК):

Анализируют образец для контроля, приготовленный с использованием ГСО. Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_K = |X - C|,$$

где X – результат анализа, мг/дм^3;

C – аттестованное значение сульфидов в образце для контроля, мг/дм^3.

Для оценки качества процедуры выполнения анализа рассчитывают норматив контроля К, мг/дм^3, по формуле:

$$K = \Delta_л,$$

где $\Delta_л$ – внутрилабораторный показатель точности результата анализа, соответствующий аттестованному значению ОК, мг/дм^3.

Примечание: На первом этапе допускается считать $\Delta_л = 0{,}84\,\Delta$, *где* Δ – *показатель точности МВИ, который рассчитывают по формуле:*

$$\Delta = 0{,}01 \times \delta \times C;$$

Значения δ *приведены в таблице 1.*

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$K_к \leq K,$$

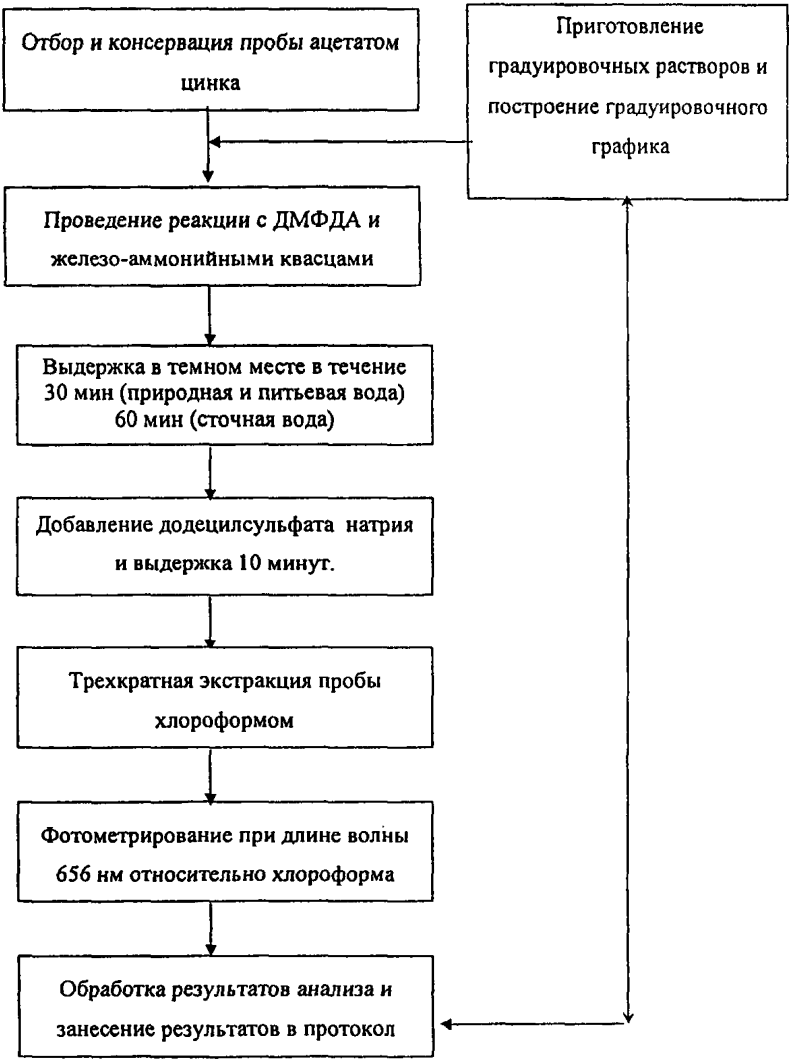
процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

13.3 Процедуру контроля стабильности показателей качества результатов анализа (повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности) проводят в соответствии с порядком, установленным в лаборатории.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

БЛОК-СХЕМА АНАЛИЗА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ СЕРОВОДОРОДА, ГИДРОСУЛЬФИДОВ И СУЛЬФИДОВ



ПРИЛОЖЕНИЕ 2

МЕТОДИКА РАСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИЙ СЕРОВОДОРОДА, ГИДРОСУЛЬФИД-ИОНОВ И СУЛЬФИД-ИОНОВ В ВОДЕ

При необходимости выдачи результата анализа в виде содержания растворенного сероводорода, гидросульфид- и сульфид-ионов раздельно в анализируемой пробе воды используют приведенную ниже методику расчета форм сероводорода.

Методика позволяет провести расчет концентрации сероводорода, гидросульфид- и сульфид- ионов исходя из их суммарного содержания в пробе при pH в диапазоне от 5,4 до 10 ед. pH в интервале температур от 5°С до 40° С и в диапазоне pH свыше 10 до 13 ед. pH без учета температуры пробы.

В настоящей методике приводится два способа определения соотношения равновесных форм сероводорода — графический и расчетный.

1. Графический метод (ориентировочный)

Для графического описания соотношения форм сероводорода используют распределительную диаграмму, с помощью которой можно определить состав раствора при известных значениях pH. Диаграмма, описывающая состояние равновесной системы H_2S - HS^- - S^{2-}, приведена на рис. 1. Она позволяет быстро и легко оценить соотношение форм сероводорода в зависимости от pH. Однако, эта оценка очень приблизительна, так как не учитывает влияние температуры. Поэтому применение данного метода допустимо только для приближенной оценки соотношения форм сероводорода (в мольных долях).

2. *Расчетный метод*

Для количественного расчета соотношения форм сероводорода пользуются Таблицами 1 и 2 данного Приложения. Таблицы включают значения относительного содержания форм сероводорода (%), рассчитанные по константам диссоциации сероводорода и учитывают влияние двух параметров: pH и температуры раствора.

*2.1. Для pH<10 (см. таблицу 1)**

** Примечание: В таблице 1 приведены данные при солесодержании пробы 1 г/дм^3, однако разрешается применять ее и для проб воды с другим содержанием солей, т.к. влияние этого фактора на результаты расчета соотношения форм сероводорода пренебрежимо мало по сравнению с погрешностями измерения pH и температуры.*

Если pH и температура пробы, измеренные на месте отбора, совпадают с данными, приведенными в таблице, то берут табличные данные по относительному содержанию сероводорода, рассчитывают относительное содержание гидросульфидов по формуле (4), а для расчета концентраций определяемых форм пользуются формулами (5 и 6). Если измеренные параметры отличаются от приведенных в таблицах, то в этом случае относительное содержание сероводорода рассчитывают методом интерполяции.

Зная pH и температуру воды при отборе пробы и используя данные Таблицы 1, выбирают интервалы pH и температуры, в которых находятся измеренные значения. Рассчитывают коэффициенты p и q:

$$p = (I-I_o)/H, \qquad (1)$$

где I — измеренное значение pH;

I_o — меньшее ближайшее значение pH (по таблице 1) в выбранном интервале;

H — разность значений pH в выбранном интервале.

Таблица 1

Относительное содержание сероводорода A_{H2S}, %

pH	Температура, °C						
	5	15	20	25	30	35	40
5,40	98,5	98,1	97,8	97,4	97,0	96,6	96,1
5,80	96,4	95,3	94,7	93,8	92,8	91,8	90,7
6,20	91,5	89,0	87,6	85,8	83,7	81,7	79,6
6,60	81,0	76,4	73,8	70,6	67,1	64,0	60,8
6,80	72,9	67,1	64,0	60,2	56,3	52,9	49,4
7,00	62,9	56,3	52,9	48,8	44,8	41,5	38,1
7,20	51,7	44,8	41,5	37,6	33,9	30,9	28,0
7,60	29,9	24,4	22,0	19,3	17,0	15,1	13,4
8,00	14,5	11,4	10,1	8,7	7,5	6,6	5,8
8,40	6,3	4,9	4,3	3,7	3,1	2,7	2,4
8,80	2,6	2,0	1,7	1,5	1,3	1,1	1,0
9,20	1,1	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,4
10,00	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

$$q = (Y-Y_o)/L, \qquad (2)$$

где Y — измеренное значение температуры;

Y_o — меньшее ближайшее значение температуры (по таблице 1) в выбранном интервале;

L — разность значений температуры (шаг в выбранном интервале 5°C).

Относительное содержание сероводорода (%) рассчитывают по формуле:

$$A_{H2S} = (1-p)(1-q)f_{00} + p(1-q)f_{10} + q(1-p)f_{01} + pqf_{11}, \quad (3)$$

где f_{00} — относительное содержание сероводорода при pH, соответствующем нижней границе выбранного интервала, и нижней границе интервала температур (табл.1), %;

f_{10} — относительное содержание сероводорода при pH, соответствующем верхней границе выбранного интервала, и нижней границе интервала температур (табл.1), %;

f_{01} — относительное содержание сероводорода при pH, соответствующем нижней границе выбранного интервала, и верхней границе интервала температур (табл.1), %;

f_{11} — относительное содержание сероводорода при pH, соответствующем верхней границе выбранного интервала, и верхней границе интервала температур (табл.1), %.

В связи с тем, что содержанием сульфидов при pH<10 можно пренебречь, относительное содержание гидросульфидов рассчитывают по формуле:

$$A_{HS} = 100\ \% - A_{H2S} \quad (4)$$

Зная значения относительного содержания сероводорода и гидросульфид- ионов в пробе и их суммарное содержание в мг/дм^3 H_2S, найденное по методике, рассчитывают концентрацию сероводорода и гидросульфид-ионов (в расчете на мг/дм^3 H_2S) по формулам:

$$C_{H2S} = \frac{X \times A_{H2S}}{100}, \quad (5)$$

$$C_{HS} = \frac{X \times A_{HS}}{100}, \quad (6)$$

где X — суммарное содержание сероводорода, гидросульфид- и сульфид- ионов, найденное по методике, мг/дм^3 H_2S;

A_{H2S} относительное содержание сероводорода, %.

A_{HS} — относительное содержание гидросульфид-иона, %.

2.2. Для pH >10 (см. таблицу 2)

Для сильнощелочной среды пренебрегают наличием в пробе сероводорода. Относительное содержание сульфид-ионов находят по таблице 2, если измеренное значение pH совпадает с приведенным в таблице. В противном случае прибегают к интерполяции по формуле:

$$A_S = (1-p) f_0 + p f_1 \qquad (7)$$

где A_S — относительное содержание сульфида, %.

p — коэффициент (рассчитывается по формуле (1) по значениям таблицы 2)

f_0 — относительное содержание сульфида (%) в нижней точке интервала pH

f_1 — относительное содержание сульфида (%) в верхней точке интервала pH

Таблица 2

Относительное содержание сульфид-ионов при pH > 10

Значение pH	Относительное содержание сульфида A_S, %
10	0
11	1
12	9
12,5	24
13	50

Относительное содержание гидросульфид-ионов, A_{HS}, %, вычисляют по формуле:

$$A_{HS} = 100\% - A_S \qquad (8)$$

Пример расчета

По результатам анализа суммарное содержание сероводорода, гидросульфид- и сульфид- ионов составило 1,2 мг/дм^3, pH при отборе пробы равно 7,50, температура 18 °С.

1. p = (7,50 - 7,20)/0,4 = 0,75;

2. q = (18 –15)/5 = 0,6;

3. По таблице находят

f_{00} = 44,8 (для pH 7,20 и 15°С); f_{10} = 24,4 (для pH 7,60 и 15°С);

f_{01} =41,5 (для pH 7,20 и 20°С); f_{11} = 22,0 (для pH 7,60 и 20°С);.

4. По формуле (3) рассчитывают относительное содержание сероводорода в пробе (%). Оно составит для данной пробы 27,9 %. Относительное содержание гидросульфид- иона равно соответственно 72,1 % (расчет по формуле 4).

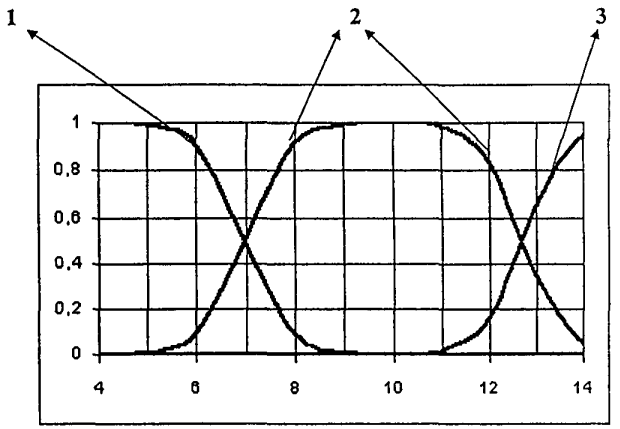
5. По формулам (5 и 6) переводят относительное содержание в абсолютное:

Концентрация сероводорода в пробе равна: $1,2 \times 27,9/100 = 0,33$ мг/дм^3;

Концентрация гидросульфид-ионов равна: $1,2 \times 72,1/100 = 0,87$ мг/дм^3;

Концентрация сульфид-ионов равна: 0 мг/дм^3.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
(продолжение)



1 – сероводород;

2 – гидросульфид- ион;

3 – сульфид- ион.

Рис. 1. Диаграмма распределения форм сероводорода в зависимости от pH (в мольных долях)

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Приготовление растворов и установление точной концентрации основного раствора сульфида натрия при использовании соли ($Na_2S \times 9H_2O$)

1. **Приготовление основного раствора сульфида натрия с концентрацией ~ 100 мг /дм^3 (в расчете на сульфид-ион)**

0,187 ± 0,005 г прозрачных кристаллов сульфида натрия, предварительно промытых водой и высушенных фильтровальной бумагой, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, растворяют в дистиллированной воде, приготовленной по п. 8.1.5, и доводят объём раствора до метки. Точную концентрацию основного раствора сульфида натрия (X) устанавливают титрованием по (п.5 данного Приложения) в день приготовления.

2. **Приготовление рабочего раствора сульфида натрия с концентрацией 1 мг /дм^3 (в расчете на сульфид-ион)**

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 основного раствора сульфида натрия (п.1 данного Примечания) и доводят объём раствора до метки дистиллированной водой. Точную концентрацию рабочего раствора сульфида натрия ($X_{раб}$) рассчитывают исходя из точной концентрации основного раствора сульфида натрия с учетом разбавления.

3. **Для установления точной концентрации растворов сульфида натрия, приготовленных из соли готовят следующие растворы:**

3.1 **Приготовление раствора серной кислоты 1: 9**

При перемешивании к 450 см^3 дистиллированной воды прибавляют 50 см^3 серной кислоты (осторожно). Срок хранения раствора 6 месяцев.

3.2 **Приготовление раствора крахмала**

В стакане вместимостью 25 см^3 смешивают 0,5 г растворимого крахмала с 3-5 см^3 дистиллированной воды и образовавшуюся кашицу прибавляют к 100 см^3 кипящей дистиллированной воды. Раствор доводят до кипения и охлаждают. Срок хранения раствора 10 суток при температуре 2 – 10 °С.

3.3 **Приготовление основного раствора йода 0,1 моль/дм^3 эквивалента** из стандарт-титра

Содержимое ампулы стандарт-титра количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки. Раствор йода хранят во флаконе из темного стекла с притертой пробкой. Срок хранения раствора 6 месяцев.

3.4 Приготовление рабочего раствора йода 0,01 моль/дм^3 эквивалента из основного раствора йода

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят пипеткой 50 см^3 основного раствора йода и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора во флаконе из темного стекла с притертой пробкой 3 месяца.

3.5 Приготовление основного раствора тиосульфата натрия 0,1 моль/дм^3 эквивалента из стандарт-титра

Содержимое ампулы стандарт-титра количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки. Раствор хранят во флаконе из темного стекла с притертой пробкой. Срок хранения раствора 6 месяцев.

3.6 Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия 0,01 моль/дм^3 эквивалента

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят пипеткой 50 см^3 основного раствора тиосульфата натрия и доводят дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора 3 месяца во флаконе из темного стекла. Установление поправочного коэффициента к рабочему раствору тиосульфата проводят в день определения.

3.7 Приготовление основного раствора двухромовокислого калия 0,1 моль/дм^3 эквивалента из стандарт-титра

Содержимое ампулы стандарт-титра количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора во флаконе из темного стекла 6 месяцев.

3.8 Приготовление рабочего раствора двухромовокислого калия 0,01 моль/дм^3 эквивалента

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят пипеткой 10 см^3 основного раствора двухромовокислого калия и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Срок хранения рабочего раствора во флаконе из темного стекла 6 месяцев.

4. Установление поправочного коэффициента к титру раствора тиосульфата натрия (0,01 моль/дм^3 эквивалента) по бихромату калия

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают 25 см^3 раствора бихромата калия с концентрацией 0,01 моль/дм^3 эквивалента, 1 г йодида калия и 10 см^3 раствора серной кислоты 1:9. Полученный раствор перемешивают и разбавляют приблизительно до 200 см^3 дистиллированной водой. Колбу закрывают пробкой и выдерживают 5 минут в темном месте. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия до получения соломенно-желтого окрашивания, прибавляют 2 см^3 раствора крахмала и

титруют далее до обесцвечивания раствора. Из трёх результатов титрований, различающихся не более чем на 0,05 см^3, рассчитывают среднее значение.

Поправочный коэффициент определяют по формуле:

$$K_т = \frac{V_д}{V_т}, \qquad (1)$$

где $K_т$ — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,01 моль/дм^3 эквивалента;

$V_д$ — объём раствора бихромата калия 0,01 моль/дм^3 эквивалента (25 см^3);

$V_т$ — объём раствора тиосульфата натрия (0,01 моль/дм^3 эквивалента), пошедшего на титрование.

5. Определение точной концентрации сульфид-ионов в основном растворе сульфида натрия в расчете на сульфид-ион

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 наливают приблизительно 100 см^3 дистиллированной воды, помещают 25 см^3 раствора йода (0,01 моль/дм^3 эквивалента), 10 см^3 раствора серной кислоты (1:9) и прибавляют 10 см^3 основного раствора сульфида натрия. Колбу закрывают пробкой, перемешивают и выдерживают 5 минут в темном месте. Непрореагировавший йод титруют раствором тиосульфата натрия (0,01 моль/дм^3 эквивалента) до соломенно-желтой окраски. Затем прибавляют 2 см^3 крахмала и продолжают титровать по каплям до обесцвечивания раствора. Одновременно проводят холостое определение. Для этого проводят аналогичное титрование со 100 см^3 дистиллированной воды с реактивами, как указано выше, но без добавления раствора сульфида натрия.

Концентрацию сульфида в расчете на сероводород находят по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times K_т \times C \times 16 \times 1000}{V_c}, \qquad (2)$$

где X – точная концентрация сульфида в основном растворе сульфида натрия в расчете на сероводород, мг/дм^3;

V_1 – объём раствора тиосульфата натрия (0,01 моль/дм^3 эквивалента), израсходованного на холостое титрование, см^3;

V_2 – объём раствора тиосульфата натрия (0,01 моль/дм^3 эквивалента), израсходованного на титрование раствора сульфида натрия, см^3;

$K_т$ – поправочный коэффициент к титру раствора тиосульфата натрия (0,01 моль/дм^3 эквивалента);

C – концентрация раствора тиосульфата натрия (0,01 моль/дм^3 эквивалента);

V_c – объём раствора сульфида натрия, взятый для титрования, см^3;

16 – эквивалент сульфид-иона

0056

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

№ 223.1.0268/01.00258/2010

Методика измерений массовых концентраций сероводорода, сульфидов и гидросульфидов
наименование методики (метода), включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом,
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений
предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава
область использования
питьевых, природных и сточных вод,
разработанная ЗАО «РОСА», 119227, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7 стр. 35
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику (метод)
и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:4.178-02 (издание 2010г.) «Методика измерений массовых
обозначение и наименование документа, содержащего методику (метод)
концентраций сероводорода, сульфидов и гидросульфидов в питьевых, природных и сточных
водах фотометрическим методом», 2010 г., на 25 листах.
год 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 (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 приложении на 1 л.

Зам.директора по научной работе С.В.Медведевских

Зав.лабораторией Г.И.Терентьев

Дата выдачи: 07.12.2010г.

Рекомендуемый срок пересмотра методики (метода) измерений:

МП:

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
Тел.: (343) 350-26-38, факс: (343) 350-20-39, E-mail: mail@mail.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 223.1.0268/01.00258/2010 об аттестации
регистрационный номер

методики измерений массовых концентраций сероводорода, сульфидов и гидросульфидов в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом

на 1 листе

Показатели точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны измерений, показатели точности измерений.

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Показатели прецизионности (относительные значения)			Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P= 0, 95), $\pm\delta$[1], %
	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R, %	Предел воспроизводимости[2] (при m[3]=2 и P =0,95), R, %		
от 0,002 до 0,01 включ.	7	18	50	7	36
св. 0,01 до 1 включ.	5	12,5	35	6	25
св. 1 до 10 включ.	5	9,5	27	5	19

Эксперт в области аттестации
методик (методов) измерений
(сертификат № RUM 01.11133.00233-2) О.В. Кочергина

Дата выдачи: 07.12.2010г.

---

[1] Соответствует расширенной относительной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2.

[2] Результаты измерений на идентичных пробах питьевых, природных и сточных вод, 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 10 лабораториях, при разработке данной методики.

[3] m – количество результатов измерений для двух лабораторий.

gost.e-ecolog.ru