ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А. А. Соловьянов
"21" марта 1997 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СЕРОВОДОРОДА И СУЛЬФИДОВ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С N,N-ДИМЕТИЛ-п-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

ПНД Ф 14.1:2.109-97

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1997 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них массовой концентрации сероводорода и растворимых сульфидов в сумме в диапазоне от 2 до 4000 мкг/дм^3 в пересчете на сероводород фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиамином без разбавления и концентрирования пробы.

Если массовая концентрация сероводорода и сульфидов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация сероводорода и сульфидов соответствовала регламентированному диапазону.

Определению мешают взвешенные вещества, а также сульфиты и гипосульфиты при концентрации более 10 мг/дм^3.

Устранение мешающих влияний осуществляется в соответствии с п. 10.

2. ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации сероводорода и сульфидов основан на способности их в кислой среде образовывать с продуктами окисления N,N-диметил-п-фенилендиамина солью железа(III) метиленовую синь, интенсивность окраски которой пропорциональна содержанию сероводорода и сульфидов. При содержании сульфидов более 50 мкг/дм^3 проводят измерение интенсивности окраски в водном растворе, при меньшей концентрации проводят экстракционное концентрирование окрашенного соединения хлороформом в присутствии лаурилсульфата натрия. Измерение оптической плотности водного раствора проводят при $\lambda = 667$ нм, экстракта при $\lambda = 656$ нм.

3. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Значения показателя точности методики используют при:

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

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов (в пересчете на сероводород), мкг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
Экстракционно-фотометрическое определение			
от 2.0 до 5.0 вкл.	48	16	24
св. 5.0 до 10.0 вкл.	20	7	10
св. 10.0 до 80.0 вкл.	10	3	5
Фотометрическое определение			
от 50.0 до 100.0 вкл.	24	8	12
св. 100.0 до 500.0 вкл.	14	5	7
св. 500.0 до 4000.0 вкл.	8	3	4

4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

4.1. Средства измерений

Спектрофотометр или фотометр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 650 - 670$ нм

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10, 20, 50 мм

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 0,1 мг любого типа ГОСТ 24104-2001

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 10 мг любого типа	ГОСТ 24104-2001
СО с аттестованным содержанием сероводорода с погрешностью не более 1 % при Р = 0.95 (или сульфид натрия, п. 4.3)	
pH-метр или иономер с погрешностью измерения pH не более 0,05 единиц pH	
Термометр с диапазоном 0 – 100°С	ГОСТ 29224
Колбы мерные, наливные	ГОСТ 1770
2-100-2	
2-500-2	
Пробирки градуированные	ГОСТ 1770
П-2-10-14/23 ХС	
Пипетки градуированные	ГОСТ 29227
1(3)-1-2-1	
1(3)-1-2-2	
1(3)-2-2-5	
1(3)-2-2-10	
Пипетки с одной меткой	ГОСТ 29169
2-2-5	
2-2-10	
2-2-20	
2-2-25	
2-2-50	
Бюретка	ГОСТ 29251
1-4-2-25-0,1	
Цилиндры мерные	ГОСТ 1770
1(3)-10	
1(3)-100	
1(3)-250	
1(3)-500	
1(3)-1000	

4.2. Вспомогательные устройства

Плитки электрические с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева	ГОСТ 14919
Шкаф сушильный лабораторный с температурой нагрева до 130°С	

Холодильник бытовой	
Стаканчики для взвешивания (бюксы)	ГОСТ 25336
СВ-14/8	
СВ-34/12	
Стаканы химические	ГОСТ 25336
В-1-100 ТХС	
В-1-250 ТХС	
В-1-1000 ТХС	
В-1-2000 ТХС	
Воронки делительные	ГОСТ 25336
ВД-1(3)-1000 ХС	
Воронки лабораторные	ГОСТ 25336
В-36-80 ХС	
Колбы конические	ГОСТ 25336
Кн-1-250-29/32 ТХС	
Чашка кристаллизационная ЧКЦ-1(2)-1000	ГОСТ 25336
Стеклянная палочка	
Шпатель	
Склянки реактивные с притертыми или завинчивающимися пробками с плотным полиэтиленовым вкладышем вместимостью около 500 $см^3$, калиброванные с точностью ± 5 $см^3$ (Приложение А)	
Склянки реактивные с притертыми или завинчивающимися пробками с плотным полиэтиленовым вкладышем вместимостью 1 $дм^3$	

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

Допускается использование других, в том числе импортных, средств измерения и вспомогательных устройств с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п.п. 4.1 и 4.2.

4.3. Реактивы и материалы

Сульфид натрия, нонагидрат	ГОСТ 2053
Гидроксид натрия	ГОСТ 4328
Серная кислота	ГОСТ 4204
Соляная кислота	ГОСТ 3118

Хлорид железа(III), гексагидрат	ГОСТ 4147
Хлорид алюминия, гексагидрат, или	ГОСТ 3759
сульфат алюминия, октагидрат	ГОСТ 3758
Ацетат кадмия, дигидрат	ГОСТ 5824
Бихромат калия (калий двухромовокислый) или	ГОСТ 4220
калий двухромовокислый, стандарт-титр 0,1 моль/дм^3 эквивалента	ТУ 6-09-2540
Тиосульфат натрия (натрий серноватистокислый), пентагидрат, или	ГОСТ 27068
натрий серноватистокислый (тиосульфат), стандарт-титр 0,1 моль/дм^3 эквивалента	ТУ 6-09-2540
Иодид калия	ГОСТ 4232
Иод кристаллический или	ГОСТ 4159
иод, стандарт-титр 0,01 моль/дм^3 эквивалента	ТУ 6-09-2540
N,N-диметил-п-фенилендиамин (ДМФДА), сульфат или дигидрохлорид	ТУ 6-09-07-614 ТУ 6-09-1903
Лаурилсульфат натрия (додецилсерной кислоты натриевая соль)	ТУ 6-09-10-1405
Крахмал растворимый	ГОСТ 10163
Хлороформ	ГОСТ 20015
Глицерин	ГОСТ 6259
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181
Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» или «красная лента» или	ТУ 6-09-1678
вата хлопковая	ГОСТ 5556
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709

Используемые для анализа реактивы должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

Допускается использование глицерина, лаурилсульфата натрия и крахмала растворимого квалификации ч., а также реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией, соответствующей упомянутой выше.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

12.1.007.

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками обеспечивается по ГОСТ 12.1.019.

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.

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

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического и титриметрического метода анализа.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±6)°С;
- атмосферное давление (84-106) кПа;
- относительная влажность не более 80% при температуре 25°С;
- частота переменного тока (50±1) Гц;
- напряжение в сети (220±22) В.

8. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

8.1. Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

8.2. Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают раствором соляной кислоты 1:1, тщательно промывают водопроводной, а затем дистиллированной водой.

8.3. Пробы природной воды отбирают с помощью батометра, к крану которого прикреплена резиновая трубка длиной 20-25 см. Из поверхностных горизонтов допускается отбор проб эмалированной посудой. Отбор аликвоты водной пробы для определения сероводорода и сульфидов производят сразу после отбора пробы для определения кислорода.

При переливе отобранной пробы воды в склянку из батометра резиновую трубку опускают до дна склянки и открывают кран, при переливе из другого пробоотборника пользуются сифоном, погруженным примерно до половины высоты водного столба. После заполнения склянки до горлышка ее наполнение продолжают до тех пор, пока не будет вытеснена вода, соприкасавшаяся с находившимся в склянке воздухом. Трубку вынимают, не прекращая тока воды из батометра или сифона. Склянка должна быть за-

полнена до краев и не иметь внутри на стенках пузырьков воздуха. Склянку немедленно закрывают пробкой.

Объем отбираемой пробы при наличии взвешенных веществ должен быть не менее 1000 $см^3$, при отсутствии их - не менее 500 $см^3$.

8.4. Вследствие неустойчивости сероводорода и сульфидов предварительную обработку пробы проводят немедленно после отбора.

Если в анализируемой воде визуально заметно присутствие взвешенных веществ, то пробу отбирают в склянку вместимостью 1 $дм^3$ и удаляют взвешенные вещества в соответствии с п. 10. 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.

Если анализируемая вода визуально прозрачна, ее помещают непосредственно в калиброванную склянку с помощью сифона.

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 должны быть выполнены в лаборатории не позднее, чем через 3 суток. Пробы с зафиксированным сероводородом хранят в темноте.

При необходимости более длительного хранения (до 14 суток) пробу консервируют. Для этого в склянку с анализируемой водой добавляют 0,3 $см^3$ раствора гидроксида натрия с концентрацией 4 $моль/дм^3$ и доводят pH до 9-10 по универсальной индикаторной бумаге, добавляя по каплям этот же раствор, а затем приливают 5 $см^3$ 10 % раствора ацетата кадмия.

Если проводится фиксация проб растворами ДМФДА и хлорида железа, 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 в пробы пипетку с раствором опускают до середины склянки и поднимают по мере вытекания раствора.

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

- цель анализа, предполагаемые загрязнители,
- место, время отбора,
- номер пробы,
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Приготовление растворов и реактивов

9.1.1. Раствор серной кислоты, 1:1.

К 500 $см^3$ дистиллированной воды, помещенной в термостойкий хи-

мический стакан, при непрерывном перемешивании приливают 500 $см^3$ концентрированной серной кислоты. После охлаждения раствор переносят в толстостенную склянку. Раствор устойчив в течение 1 года.

9.1.2. Раствор ДМФДА, 5 г/дм^3.

5 г ДМФДА растворяют в вытяжном шкафу в 1 $дм^3$ раствора серной кислоты 1:1. Хранят в темной склянке в защищенном от света месте. Раствор устойчив в течение 4 мес.

9.1.3. Раствор хлорида железа(III), 5%.

5 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ растворяют в 95 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят не более 1 мес.

9.1.4. Раствор лаурилсульфата натрия, 0,1 %.

0,1 г лаурилсульфата натрия растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят не более 3 мес.

9.1.5. Раствор ацетата кадмия, 10 %.

10 г ацетата кадмия $(CH_3COO)_2Cd \cdot 2H_2O$ растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив в течение 4 мес.

9.1.6. Раствор соли алюминия.

25 г хлорида алюминия $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ или 35 г сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив в течение 3 мес.

9.1.7. Раствор гидроксида натрия, 4 моль/дм^3.

80 г NaOH растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в течение 2 мес.

9.1.8. Раствор соляной кислоты, 2:1.

340 $см^3$ концентрированной соляной кислоты добавляют к 170 $см^3$ дистиллированной воды и перемешивают. Хранят в плотно закрытой посуде не более 1 года.

9.1.9. Раствор тиосульфата натрия, 0,02 моль/дм^{3}эквивалента.

При использовании стандарт-титра последний растворяют в дистиллированной воде, которую предварительно кипятят в течение 1,5 ч и охлаждают до комнатной температуры, в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$, затем отбирают пипеткой 50 $см^3$ полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и доводят объем дистиллированной водой до метки.

При приготовлении раствора из навески 5 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в 1 $дм^3$ 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.

Точную концентрацию тиосульфата натрия определяют в соответствии с Приложением Б не реже 1 раза в месяц. Хранят раствор в темной склянке в течение 3 мес.

9.1.10. Раствор бихромата калия, 0,0200 моль/дм^3 эквивалента.

При использовании стандарт-титра последний растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см^3, затем отбирают 50 см^3 полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Для приготовления стандартного раствора из навески 0,4904 г $K_2Cr_2O_7$, предварительно высушенного в сушильном шкафу при 105°С в течение 1-2 ч, переносят количественно в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки на колбе. Хранят в склянке с притертой пробкой в темном месте не более 6 мес.

9.1.11. Раствор иода, 0,02 моль/дм^3 эквивалента.

При использовании стандарт-титра (0,01 моль/дм^3 эквивалента) последний растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см^3.

При приготовлении раствора из навески 4-5 г KI растворяют в небольшом (20 - 25 см^3) количестве дистиллированной воды, добавляют 1,3 г кристаллического иода, после его растворения приливают еще 480 см^3 дистиллированной воды и перемешивают. Точную концентрацию раствора иода устанавливают в соответствии с Приложением Б не реже одного раза в месяц. Раствор хранят в склянке из темного стекла в течение 1 года.

9.1.12. Раствор крахмала, 0,5 %.

0,25 г растворимого (рисового, пшеничного) крахмала перемешивают с 50 см^3 дистиллированной воды и нагревают до кипения. Раствор хранят не более 5 дней.

9.1.13. Вода с pH 9-10.

В склянку или колбу наливают дистиллированную воду, добавляют раствор гидроксида натрия с концентрацией 4 моль/дм^3 (из расчета около 0,6 см^3 на 1 дм^3 воды), перемешивают, проверяют величину pH индикаторной бумагой и при необходимости доводят до pH 9-10 щелочью.

Приготовление всех растворов сульфида натрия и разбавление незафиксированных проб проводят, используя только воду с pH 9-10.

При приготовлении растворов сульфида с концентрацией менее 80 мкг/дм^3 следует применять дистиллированную воду свежепрокипяченную и быстро охлажденную в холодной воде.

9.2. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления, готовят из стандартного образца (СО) сульфид-иона или сульфида натрия.

При использовании СО производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению дистиллированной во-

дой, подготовленной в соответствии с п. 9.1.13.

Приготовление градуировочных раствора из сульфида натрия выполняют в соответствии с п.п. 9.2.1 - 9.2.3.

9.2.1. Основной раствор сульфида натрия.

0,1-0,2 г $Na_2S \cdot 9H_2O$, предварительно ополоснутого водой для удаления следов сульфатов с поверхности кристаллов и отжатого фильтровальной бумагой, растворяют в 25 $см^3$ дистиллированной воды, в которую добавлена щелочь до pH 9-10 (п. 9.1.13), добавляют 25 $см^3$ глицерина и тщательно перемешивают.

Точную концентрацию сульфида в полученном растворе определяют иодометрически. Для этого в колбу с притертой пробкой вместимостью 250 $см^3$ наливают 60-70 $см^3$ воды, добавляют пипеткой 25 $см^3$ раствора иода, 10 $см^3$ раствора соляной кислоты 2:1 и 5 $см^3$ основного раствора сульфида натрия. Колбу закрывают пробкой, перемешивают и помещают в темное место. Через 5 мин оттитровывают избыток иода раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски. Затем добавляют 1 $см^3$ раствора крахмала и продолжают титрование по каплям до обесцвечивания раствора.

Если после добавления основного раствора сульфида натрия иод обесцветился, следует повторить определение с меньшим количеством раствора сульфида.

Массовую концентрацию сульфида в пересчете на сероводород находят по формуле:

$$C_c = \frac{(C_и \cdot V_и - C_т \cdot V_т) \cdot 17 \cdot 1000}{V_c},$$

где C_c – массовая концентрация сульфида натрия в пересчете на H_2S, $мкг/дм^3$;

$C_и$ – концентрация раствора иода, $моль/дм^3$ эквивалента;

$V_и$ – объём добавленного раствора иода, $см^3$;

$C_т$ – концентрация раствора тиосульфата натрия, $моль/дм^3$ эквивалента;

$V_т$ – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование избытка раствора иода, $см^3$;

V_c – объем раствора сульфида натрия, $см^3$.

Раствор сульфида натрия хранят в холодильнике не более 3 суток.

9.2.2. Рабочий раствор сульфида натрия с концентрацией по сероводороду 100 мкг/см³.

Рассчитывают объем основного раствора сульфида натрия, который необходимо разбавить до 100 $см^3$, чтобы получить раствор с концентрацией 100 $мкг/см^3$ по формуле:

$$V_c = \frac{100 \cdot 100}{C_c},$$

где V_c – объем раствора сульфида натрия, $см^3$;
C_c – концентрация основного раствора, $мкг/дм^3$.

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ наливают 50-70 $см^3$ дистиллированной воды с pH 9-10, приливают рассчитанный объем основного раствора сульфида натрия, опуская пипетку до уровня воды в колбе, доводят объем раствора в колбе до метки и перемешивают.

Рабочий раствор сульфида натрия готовят непосредственно перед использованием, он устойчив не более 3 ч.

9.2.3. Рабочий раствор сульфида натрия с концентрацией по сероводороду 10 мкг/см³.

Рассчитывают объем основного раствора сульфида натрия, который необходимо разбавить до 100 $см^3$, чтобы получить раствор с концентрацией 10 $мкг/см^3$ по формуле:

$$V_c = \frac{10 \cdot 100}{C_c},$$

где V_c – объем основного раствора сульфида натрия, $см^3$;
C_c – концентрация основного раствора, $мкг/дм^3$.

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ наливают 50-70 $см^3$ дистиллированной воды с pH 9-10, приливают рассчитанный объем основного раствора сульфида натрия, опуская пипетку до уровня воды в колбе, доводят объем раствора в колбе до метки и перемешивают.

Рабочий раствор сульфида натрия готовят непосредственно перед использованием, он устойчив не более 1 ч.

9.3. Построение градуировочных графиков

Для построения градуировочных графиков необходимо приготовить образцы для градуировки с массовыми концентрациями сероводорода и сульфидов в диапазоне 0 - 1600 $мкг/дм^3$. Условия проведения анализа должны соответствовать п. 7.

Состав и количество образцов для градуировки для построения градуировочных графиков приведены в таблицах 2 и 3.

Для всех градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 3 % относительно приписанного значения массовой концентрации сероводорода и сульфидов.

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки при выполнении измерений сероводорода и сульфидов с экстракцией

N п/п	Концентрация сероводорода и сульфидов, мкг/дм^3	Объем градуировочного раствора с концентрацией 10 мкг/см^3, см^3	Объем дистиллированной воды, см^3
1	0,0	0,0	500
2	5,0	0,25	499,8
3	10,0	0,50	499,5
4	15,0	0,75	499,2
5	20,0	1,00	499,0
6	30,0	1,50	498,5
7	40,0	2,00	498,0
8	50,0	2,50	497,5
9	60,0	3,00	497,0
10	80,0	4,00	496,0

Таблица 3

Состав и количество образцов для градуировки при выполнении измерений сероводорода и сульфидов в водной пробе

N п/п	Концентрация сероводорода и сульфидов, мкг/дм^3	Объем градуировочного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3, см^3	Объем дистиллированной воды, см^3
1	0,0	0,0	500
2	80	0,4	499,6
3	160	0,8	499,2
4	240	1,2	498,8
5	320	1,6	498,4
6	400	2,0	498,0
7	600	3,0	497,0
8	800	4,0	496,0
9	1200	6,0	494,0
10	1600	8,0	492,0

9.3.1. Построение градуировочных графиков для выполнения измерений с экстракцией.

В мерные колбы с притертыми пробками вместимостью 500 см^3 наливают приблизительно 400 см^3 дистиллированной воды с pH 9-10, затем поочередно пипетками вводят требуемый объем (таблица 2) рабочего раствора сульфида натрия с концентрацией 10 мкг/см^3. При этом пипетки

опускают до уровня воды в колбе (но не погружая в нее). Щелочной дистиллированной водой доводят объем растворов до метки, закрывают пробкой и перемешивают несколько раз, переворачивая колбу вверх-вниз (не встряхивая).

В каждую колбу сразу после добавления раствора сульфида, доведения объема раствора до метки и перемешивания вводят 5 $см^3$ раствора ДМФДА и 5 $см^3$ раствора хлорида железа(III), погружая пипетки в раствор сульфида и поднимая вверх по мере вытекания растворов. Затем колбу закрывают пробкой, тщательно перемешивают, помещают в темное место и приступают к приготовлению следующего раствора.

Не ранее, чем через 30 мин после добавления реактивов растворы переносят в делительные воронки вместимостью 1000 $см^3$ и выполняют анализ образцов для градуировки в порядке возрастания их концентрации согласно п. 11.2.

Оптическую плотность растворов с концентрацией сероводорода 5 - 30 $мкг/дм^3$ измеряют в кюветах с толщиной слоя 2 см, оптическую плотность растворов с концентрацией 20 - 80 $мкг/дм^3$ - в кюветах с толщиной 1 см относительно холостой (не содержащей сульфида) пробы.

Каждый экстракт фотометрируют 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

Градуировочные графики строят для каждой кюветы в координатах: массовая концентрация сероводорода, $мкг/дм^3$, - усредненная оптическая плотность.

9.3.2. Построение градуировочных графиков для выполнения измерений в водной пробе.

В мерные колбы с притертыми пробками вместимостью 500 $см^3$ наливают приблизительно 400 $см^3$ дистиллированной воды с pH 9-10, затем поочередно пипетками вводят требуемый объем (таблица 3) рабочего раствора сульфида натрия с концентрацией 100 $мкг/см^3$. При этом пипетки опускают до уровня воды в колбе (но не погружая в нее). Щелочной дистиллированной водой доводят объем растворов до метки, закрывают пробкой и перемешивают несколько раз, переворачивая колбу вверх-вниз (не встряхивая).

В каждую колбу сразу после добавления раствора сульфида, доведения объема раствора до метки и перемешивания вводят 5 $см^3$ раствора ДМФДА и 5 $см^3$ раствора хлорида железа(III), погружая пипетки в раствор сульфида и поднимая вверх по мере вытекания растворов. Затем колбу закрывают пробкой, тщательно перемешивают, помещают в темное место и приступают к приготовлению следующего раствора.

Оптическую плотность водных растворов с концентрацией сероводорода 80 - 400 $мкг/дм^3$ не ранее чем через 30 мин после добавления реактивов измеряют в кюветах с толщиной слоя 5 см в порядке возрастания их концентрации. Оптическую плотность растворов с концентрацией 400 -

1600 мкг/дм^3 измеряют в кюветах толщиной слоя 1 см относительно холостой пробы.

Каждый раствор фотометрируют 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

Градуировочные графики строят для каждой кюветы в координатах: массовая концентрация сероводорода, мкг/дм^3, - усредненная оптическая плотность.

9.4. Контроль стабильности градуировочных характеристик

Контроль стабильности градуировочных характеристик проводят не реже одного раза в месяц или при смене основных реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в табл. 2 и 3).

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

$$| X - C | \le 1{,}96\sigma_{R_л},$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации сероводорода и сульфидов в образце для градуировки;

C - аттестованное значение массовой концентрации сероводорода и сульфидов в образце для градуировки;

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

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_л} = 0.84\sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

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

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины ее нестабильности и повторяют контроль стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

10. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

Влияние взвешенных веществ устраняют их соосаждением с гидроксидом алюминия. Для этого в склянку с притертой пробкой вместимостью 1 $дм^3$ на месте отбора пробы наливают анализируемую воду посредством сифона, опущенного до дна склянки так, чтобы первая порция воды вылилась из склянки. 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, встряхивают 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 и проводят анализ в соответствии с п. 11.

Мешающее влияние сульфитов и гипосульфитов при концентрации более 10 мг/$дм^3$ (маловероятных для природных и очищенных сточных вод) устраняют, разбавляя пробу таким образом, чтобы концентрация их стала менее 10 мг/$дм^3$.

11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. Подготовка законсервированных проб к выполнению измерений сероводорода и сульфидов

Если на месте отбора пробы проведена консервации сероводорода и сульфидов ацетатом кадмия, то в лаборатории в пробу вводят 5 $см^3$ ДМФДА и 5 $см^3$ раствора хлорида железа, 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. Одновременно выполняют анализ холостой пробы, используя 500 $см^3$ дистиллированной воды.

11.2. Выполнение измерений сероводорода и сульфидов

Если анализируемая вода после фиксирования сероводорода и сульфидов растворами ДМФДА и хлорида железа визуально не окрашена, содержимое склянки переносят в делительную воронку вместимостью 1000 $дм^3$, добавляют 3 $см^3$ 0,1 % раствора лаурилсульфата, встряхивают 10 раз и оставляют стоять 10 мин. Затем добавляют 7 $см^3$ 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 10 $см^3$. Затем проводят повторную экстракцию 5 $см^3$ хлоро-

форма в течение 2 мин. Объединенный экстракт разбавляют хлороформом до 10 $см^3$.

Не позднее, чем через 1 ч измеряют оптическую плотность экстракта на фотометре или спектрофотометре (λ = 656 нм) в кюветах с толщиной слоя 2 или 1 см в зависимости от интенсивности окраски относительно холостой пробы.

Если анализируемая вода с зафиксированным сероводородом имеет голубую (синюю) окраску, то проводят прямое фотометрическое определение сероводорода, измеряя оптическую плотность водного раствора на фотометре или спектрофотометре (λ = 667 нм) в кюветах с толщиной слоя 5 или 1 см в зависимости от интенсивности окраски.

Если в кюветах с толщиной слоя 5 см оптическая плотность водных растворов с зафиксированным сероводородом меньше оптической плотности, соответствующей концентрации сероводорода 80 $мкг/дм^3$, то пробу следует полностью перенести в делительную воронку и провести экстракционно-фотометрическое определение сероводорода, как описано выше.

В том случае, когда оптическая плотность водного раствора, измеренная в кюветах с толщиной слоя 1 см, выходит за пределы соответствующего градуировочного графика, следует разбавить окрашенный раствор и повторить измерение. Для этого отбирают 25 $см^3$ раствора, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Аналогично разбавляют холостую пробу.

Если и после этого оптическая плотность пробы выходит за пределы графика, либо когда при добавлении реактивов образуется не синяя, а синевато-фиолетовая или 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 60 - 70 $см^3$ воды с pH 9-10, пипеткой добавляют 1 - 10 $см^3$ 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 и вновь перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность водного раствора.

12. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Если проводилось измерение оптической плотности водного раствора, то массовую концентрацию сероводорода и сульфидов в анализируемой пробе воды в пересчете на сероводород X, $мкг/дм^3$, находят по соответствующему градуировочному графику.

При разбавлении пробы вводят соответствующую поправку.

При использовании экстракционного варианта массовую концентрацию сероводорода и сульфидов рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 500}{V - 10},$$

где X - массовая концентрация сероводорода и сульфидов в анализируемой пробе воды в пересчете на сероводород, мкг/дм^3;
C - концентрация сероводорода и сульфидов, найденная по градуировочному графику, мкг/дм^3;
V - вместимость калиброванной склянки, см^3.

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

Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

Таблица 4

Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов (в пересчете на сероводород), мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Экстракционно-фотометрическое определение	
от 2.0 до 5.0 вкл.	67
св. 5.0 до 10.0 вкл.	28
св. 10.0 до 80.0 вкл.	14
Фотометрическое определение	
от 50.0 до 100.0 вкл.	34
св. 100.0 до 500.0 вкл.	20
св. 500.0 до 4000.0 вкл.	11

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

13. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3, P=0.95,$$

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0.01 \cdot \delta \cdot X$$

Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$$X \pm \Delta_л, \text{ мкг/дм}^3, P=0.95,$$

при условии $\Delta_л < \Delta$,

где X – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

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

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

При необходимости представления результата анализа пробы воды раздельно в виде массовой концентрации растворенного сероводорода и гидросульфид-ионов используют данные таблицы В.1 Приложения В.

14. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

14.1. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X' - X - C_д |,$$

где X' - результат анализа массовой концентрации сероводорода и сульфидов в пробе с известной добавкой;

X - результат анализа массовой концентрации сероводорода и сульфидов в исходной пробе;

$C_д$ - величина добавки.;

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2},$$

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации сероводорода и сульфидов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0.84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (1)$$

При невыполнении условия (1) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X_к - C |$$

где $X_к$ - результат анализа массовой концентрации сероводорода и сульфидов в образце для контроля;

C - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа 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 анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

Приложение А
(обязательное)

Калибровка склянок для определения сероводорода и сульфидов

Подбирают реактивные склянки вместимостью около 500 $см^3$, объемы которых отличаются не более чем на 50 $см^3$. Затем каждую склянку наполняют водой под пробку без пузырьков воздуха, количественно переливают воду в сухой мерный цилиндр и измеряют объем. Повторяют процедуру 2 раза и среднее из полученных значений принимают за объем склянки.

Приложение Б
(обязательное)

Определение точной концентрации стандартных растворов тиосульфата натрия и иода

Б.1. Раствор тиосульфата натрия

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 наливают 70-80 см^3 дистиллированной воды, добавляют пипеткой 10 см^3 раствора бихромата калия с концентрацией 0,0200 моль/дм^3 эквивалента, всыпают 1 г сухого KI и добавляют 10 см^3 соляной кислоты 2:1. Колбу закрывают пробкой и ставят в темное место. Через 5 мин титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски. Затем добавляют 1 см^3 раствора крахмала и продолжают титрование по каплям до обесцвечивания раствора. Определение повторяют и при отсутствии расхождения в объемах титранта более 0,05 см^3 за результат определения берут среднее арифметическое.

Концентрацию раствора тиосульфата определяют по формуле:

$$C_т = \frac{C_д \cdot V_д}{V_т},$$

где $C_т$ – точная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3 эквивалента;
$V_т$ - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см^3;
$C_д$ - концентрация раствора бихромата калия, моль/дм^3 эквивалента;
$V_д$ - объем раствора бихромата калия, взятый для титрования, см^3.

Б.2. Раствор тиосульфата натрия

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 наливают 70-80 см^3 дистиллированной воды, добавляют пипеткой 10 см^3 раствора иода, 10 см^3 раствора соляной кислоты 2:1 и титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски. Затем добавляют 1 см^3 раствора крахмала и титруют по каплям до обесцвечивания раствора. Титрование повторяют еще 1 - 2 раза и из полученных отсчетов, различающихся не более чем на 0,05 см^3, берут среднее.

Концентрацию раствора иода определяют по формуле:

$$C_и = \frac{C_т \cdot V_т}{V_и},$$

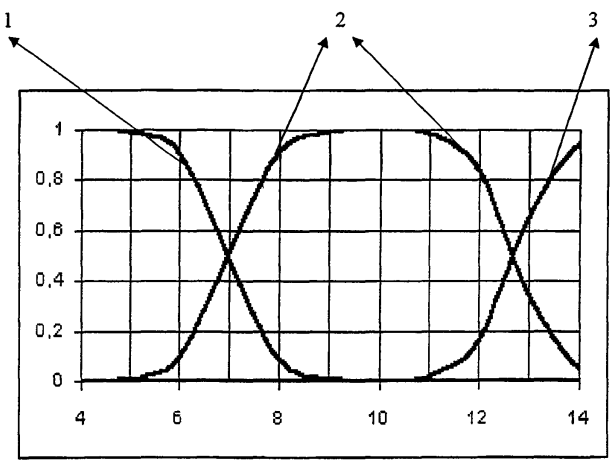
где $C_и$ - точная концентрация раствора иода, моль/дм^3 эквивалента;
$V_и$ - объем раствора иода, взятый для титрования, см^3;
$C_т$ - концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3 эквивалента;
$V_т$ - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см^3.

Приложение В
(обязательное)

Соотношение между формами сульфидов в водных растворах

Сероводород находится в водах преимущественно в виде недиссоциированных молекул H_2S и ионов гидросульфида HS^-. При pH >10, что для природных и очищенных сточных вод маловероятно, возможно наличие сульфидов S^{2-}. Соотношение между указанными формами определяется, главным образом, величиной pH воды (рис. В.1.).

Рис. В.1. - Распределение форм сероводорода в зависимости от pH (в мольных долях)



1 – сероводород; 2 – гидросульфид- ион; 3 – сульфид- ион.

Таблица В.1

Массовая доля сероводорода (N, %) в общем содержании сероводорода и сульфидов в зависимости от pH и температуры при минерализации 1 г/дм^3

pH	Температура, °С						
	5	15	20	25	30	35	40
5,4	98,5	98,1	97,8	97,4	97,0	96,6	96,1
5,6	97,4	96,7	96,2	95,6	94,9	94,2	93,4
5,8	96,4	95,3	94,7	93,8	92,8	91,8	90,7
5,9	95,2	93,7	92.9	91,8	90,5	89,4	87,9
6,0	94,0	92,2	91,2	89,8	88,2	86,8	85,2
6,1	92,8	90,6	89,4	87,8	86,0	84,2	82,4
6,2	91,5	89,0	87,6	85,8	83,7	81,7	79,6
6,3	88,9	85,8	84,2	82,0	79,6	77,3	74,9
6,4	86,2	82,7	80,7	78,2	75,4	72,8	70,2
6,5	83,6	79,6	77,2	74,4	71,2	68,4	65,5
6,6	81,0	76,4	73,8	70,6	67,1	64,0	60,8
6,7	77,0	71,8	68,9	65,4	61,7	58,4	55,1
6,8	72,9	67,1	64,0	60,2	56,3	52,9	49,4
6,9	67,9	61,7	58,4	54,5	50,6	47,2	43,8
7,0	62,9	56,3	52,9	48,8	44,8	41,5	38,1
7,1	57,3	50,6	47,2	43,2	39,4	36,2	33,0
7,2	51,7	44,8	41,5	37,6	33,9	30,9	28,0
7,3	46,2	39,7	36,6	33,0	29,7	27,0	24,4
7,4	40,8	34,6	31,8	28,4	25,4	23,0	20,7
7,5	35,4	29,5	26,9	23,9	21,2	19,0	17,0
7,6	29,9	24,4	22,0	19,3	17,0	15,1	13,4
7,7	26,0	21,2	19,0	16,6	14,6	13,0	11,5
7,8	22,2	17,9	16,0	14,0	12,2	10,8	9,6
7,9	18,4	14,6	13,1	11,4	9,9	8,7	7,7
8,0	14,5	11,4	10,1	8,7	7,5	6,6	5,8
8,1	12,4	8,8	8,6	7,4	6,4	5,6	5,0
8,2	10,4	7,2	7,2	6,2	5,3	4,6	4,1
8,3	8,4	6,5	5,8	5,0	4,2	3,7	3,2
8,4	6,3	4,9	4,3	3,7	3,1	2,7	2,4
8,5	5,4	4,2	3,6	3,2	2,6	2,3	2,0
8,6	4,4	3,4	3,0	2,6	2,2	1,9	1,7
8,7	3,5	2,7	2,4	2,0	1,8	1,5	1,4
8,8	2,6	2,0	1,7	1,5	1,3	1,1	1,0
9,0	1,8	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7
9,2	1,1	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,4
9,6	0,6	0,4	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2
10,0	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Примечание. Данные таблицы могут быть использованы и при расчете результатов анализа для проб воды с другой величиной минерализации, так как влияние этого фактора на результаты расчета соотношения форм сероводорода незначительно по сравнению с влиянием pH.

Если pH и температура пробы, измеренные на месте отбора, совпадают с данными, приведенными в таблице, то берут табличные данные по относительному содержанию сероводорода.

Массовую концентрацию сероводорода X_{H_2S}, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле:

$$X_{H_2S} = X \cdot N/100,$$

где X – массовая концентрация сероводорода и сульфидов в пересчете на H_2S, измеренная в анализируемой пробе воды, мкг/дм^3;

N – массовая доля сероводорода, найденная по таблице для величины pH, наиболее близкой к измеренной в пробе воды.

Если температура пробы, измеренная на месте отбора, не совпадает с табличной, массовую долю сероводорода N_x находят линейной интерполяцией табличных данных по формуле:

$$N_x = N_2 + \frac{(N_1 - N_2) \cdot (T_x - T_1)}{(T_2 - T_1)},$$

где N_1 - массовая доля сероводорода при меньшем значении температуры, ближайшем к измеренному;

N_2 - массовая доля сероводорода при большем значении температуры, ближайшем к измеренному;

T_x – измеренное значение температуры;

T_1 – меньшее значение температуры, ближайшее к T_x,

T_2 - большее значение температуры, ближайшее к T_x.

Массовую концентрацию гидросульфида рассчитывают по формуле:

$$X_{HS} = (X - X_{H_2S})33,1/34,1$$

Пример интерполяции.

Пусть измеренное значение температуры воды составляет 18°С, pH 7,2. Из таблицы находим массовые доли сероводорода при pH 7,2 при температуре меньше измеренной (15°С) и больше измеренной (20°С), что составляет соответственно 44,8 и 41,5 %.

Рассчитываем величину массовой доли сероводорода (%) при pH 7,2 и температуре 18°С:

$$N_{18} = 41{,}5 + \frac{(44{,}8 - 41{,}5) \cdot (18 - 15)}{(20 - 15)} = 43{,}5$$

Если pH пробы превышает 10, ориентировочную оценку содержания сульфид- и гидросульфид-ионов можно произвести по зависимости, приведенной на рис. В.1.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY»- STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, лаб. 224
Факс: (3432) 502-117
Телефон: (3432) 502-295
E-mail: gost.e-ecolog.ru

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia
Fax: (3432) 502-117
Phone: (3432) 502-295
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.131 / 2004

CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовых концентраций сероводорода и сульфидов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиамином,*

разработанная *ООО НПП «Аквагест» (г. Ростов-на-Дону).*

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1.Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %
Экстракционно-фотометрическое определение			
от 2.0 до 5.0 вкл.	16	24	48
св. 5.0 до 10.0 вкл.	7	10	20
св. 10.0 до 80.0 вкл.	3	5	10
Фотометрическое определение			
от 50.0 до 100 вкл.	8	12	24
св.100.0 до 500 вкл.	5	7	14
св. 500 до 4000 вкл.	3	4	8

2.Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Экстракционно-фотометрическое определение	
от 2.0 до 5.0 вкл.	67
св. 5.0 до 10.0 вкл.	28
св. 10.0 до 80.0 вкл.	14
Фотометрическое определение	
от 50.0 до 100 вкл.	34
св.100 до 500 вкл.	20
св. 500 до 4000 вкл.	11

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

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

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства 01.06.2004 г.

Срок действия до 01.06.2009 г.

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский

2210

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.03.94 / 2008

Методика выполнения измерений массовых концентраций сероводорода и сульфидов
наименование измеряемой величины; объекта
в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с N,N-диметил-n-фенилендиамином,
и метода измерений
разработанная ООО НПП «Акватест» (г. Ростов-на-Дону),
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.
Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ,
по разработке методики выполнения измерений
теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе **С.В. Медведевских**

Зав. лабораторией **Е.М. Терентьев**

Дата выдачи: 27.10.2008 г.

Срок действия:

М.П.

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: gost.e-ecolog.ru

Приложение к свидетельству № 223.1.01.03.94 / 2008
об аттестации методики выполнения измерений
массовых концентраций сероводорода и сульфидов
в пробах природных и очищенных сточных вод
фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиамином

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
Экстракционно-фотометрическое определение			
от 2 до 5 включ.	15	17.5	35
св. 5 до 10 включ.	7	10	20
св. 10 до 80 включ.	3	5	10
Фотометрическое определение			
от 50 до 100 включ.	8	12	24
св.100 до 500 включ.	5	7	14
св. 500 до 4000 включ.	3	4	8

2 Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Экстракционно-фотометрическое определение	
от 2 до 5 включ.	49
св. 5 до 10 включ.	28
св. 10 до 80 включ.	14
Фотометрическое определение	
от 50 до 100 включ.	34
св.100 до 500 включ.	20
св. 500 до 4000 включ.	11

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений;

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

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Старший научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» О.В. Кочергина

gost.e-ecolog.ru

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