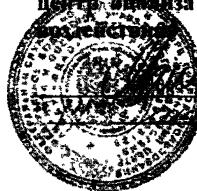


**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

**УТВЕРЖДАЮ**

**И.о. директора ФБУ «Федеральный  
централизованный центр мониторинга и оценки техногенного**



**А.Б. Сучков  
2013 г.**

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ  
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИАНИДОВ  
ТОКСИЧНЫХ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ, ПИТЬЕВЫХ И  
СТОЧНЫХ ВОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА  
АНАЛИЗАТОРЕ ЖИДКОСТИ «ФЛЮОРАТ-02»**

**ПНД Ф 14.1:2:4.146-99**

**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**

**МОСКВА 1999 г.  
(Издание 2013 г.)**

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

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

Настоящие издание действует до выхода нового издания

Заместитель директора

С.А. Хажалин

**Разработчик:**

ООО «Лумэкс-Маркетинг»

Адрес: 195220, Санкт-Петербург, ул. Обручевых, дом 1, литер Б

Почтовый адрес: BOX 1234, Санкт-Петербург, 190900

Телефон/факс: (812) 335-03-36

Электронная почта: [lumex@lumex.ru](mailto:lumex@lumex.ru)

Веб-сайт: [www.lumex.ru](http://www.lumex.ru)



## 1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации цианидов токсичных (далее цианидов) в пробах природной, питьевой и сточной воды фотометрическим методом с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02».

Диапазон измеряемых значений массовой концентрации цианидов от 0,01 до 0,4 мг/дм<sup>3</sup> без разбавления пробы .

Если массовая концентрация цианидов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация цианидов соответствовала регламентированному диапазону.

Мешающие факторы устраняются в процессе подготовки проб.

Гексацианоферраты (II) и (III) данным методом не определяются.

## 2 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений - расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в табл.1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

Таблица 1 - Значения расширенной относительной неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Расширенная относительная неопределенность измерений при коэффициенте охвата $k = 2$ , $U_{\text{отн.}} \%$
Метод без отгонки циановодорода (см. раздел 4)	
От 0,01 до 0,05 включит.	30
Свыше 0,05 до 0,1 включит.	20
Свыше 0,1 до 0,4 включит.	12

## Продолжение таблицы 1

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Расширенная относительная неопределенность измерений при коэффициенте охвата $k = 2$ , $U_{\text{отн.}}$ , %
Метод с отгонкой циановодорода (см. раздел 4)	
От 0,01 до 0,05 включит.	34
Свыше 0,05 до 0,1 включит.	24
Свыше 0,1 до 0,4 включит.	16

### 3 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, РЕАКТИВАМ И МАТЕРИАЛАМ

При выполнении измерений массовой концентрации цианидов применяют следующие средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства, материалы и растворы.

#### 3.1 Средства измерений и стандартные образцы

Анализатор жидкости «Флюорат-02» (модификации «Флюорат-02-2М», «Флюорат-02-3М» по ТУ 4215-001-45549798-2008<sup>1</sup>) или анализатор жидкости люминесцентно-фотометрический «Флюорат-02» (модификации «Флюорат-02-4М», «Флюорат-02-5М» по ТУ 4215-350-45549798-2013)

Весы лабораторные специального ГОСТ Р 53228-2008 класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 220 г

Термометр стеклянный лабораторный (диапазон измерений от 0°C до 100°C, цена деления 1°C) любого типа по ГОСТ 28498-90

Колбы мерные 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, ГОСТ 1770 – 74 2-250-2, 2-500-2

Пипетки градуированные 2-го класса ГОСТ 29227-91 точности вместимостью 1, 2, 5, 10 см<sup>3</sup>

<sup>1</sup> До 01.12.2008 - ТУ 4321-001-20506233-94.

Цилиндры мерные 2-го класса точности ГОСТ 1770-74  
вместимостью 25, 100 см<sup>3</sup>

Государственный стандартный образец ГСО 7618 – 99  
состава раствора роданид-ионов (мас-  
совая концентрация 1 мг/см<sup>3</sup>, погреш-  
ность не более  $\pm 1\%$ )

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки. Допускается использование средств измерений и стандартных образцов с аналогичными или лучшими метрологическими характеристикаами.

(Измененная редакция, изм. № 2)

### 3.2 Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Хлорамин Б или. Т, имп.	
Барбитуровая кислота, х.ч.	ТУ 6-09-512-75
Пиридин, ч.д.а.	ГОСТ 13647-78
Натрия гидроокись, х.ч.	ГОСТ 4328-77
Уксусная кислота, х.ч.	ГОСТ 61-75
Цинк уксуснокислый, ч.д.а.	ГОСТ 5823-78
Калий дихромат, х.ч.	ГОСТ 4220-75
Серебро азотнокислое, х.ч.	ГОСТ 1277-75
Калий цианид <sup>1</sup> , х.ч.	ТУ 6-09-3799
Кислота серная, х.ч. или ч.д.а.	ГОСТ 4204-77
Свинец (II) углекислый (карбонат свинца), ч.д.а.	ГОСТ 10275-74
Натрий хлористый, х.ч.	ГОСТ 4233-77
Ацетон, ч.д.а.	ГОСТ 2603-79

Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативно-

<sup>1</sup> Используют при отсутствии стандартного образца состава раствора роданид-ионов, а также для контроля точности измерений.

технической документации, в том числе импортных.

### **3.3 Вспомогательные устройства и материалы**

Установка для перегонки проб (Приложение Б, рис.Б.1)

Насос лабораторный мембранный-вакуумный или водоструйный по ГОСТ 25336-82

Фильтры обеззоленные «синяя лента» ТУ 6-09-1678-95

Воронка лабораторная ГОСТ 25336-82

Стаканы лабораторные термостойкие ГОСТ 25336-82  
вместимостью 100, 150, 500 см<sup>3</sup>

Бумага индикаторная универсальная ТУ 6-09-1181-89

Электроплитка бытовая ГОСТ 14919-83

Баня водяная любого типа

Порядок подготовки стеклянной посуды для проведения анализа изложен в Приложении В.

### **4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ**

Метод измерений массовой концентрации цианидов основан на их окислении хлорамином Б до хлорциана с последующим образованием красителя при взаимодействии со смешанным реагентом пиридин - барбитуровая кислота. По данной реакции цианиды определяются совместно с роданидами, поэтому для проведения градуировки анализатора могут быть использованы как растворы цианид-ионов, так и растворы роданид-ионов. Для их раздельного определения требуется отгонка цианистого водорода.

Массовую концентрацию цианидов измеряют фотометрическим методом с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02».

### **5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ**

При выполнении измерений массовой концентрации цианида необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реагентами по ГОСТ 12.1.007-76, требования

электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019-2009, а также требования, изложенные в технической документации на анализатор жидкости «Флюорат-02».

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

В лаборатории должна быть разработана и в установленном порядке введена в действие инструкция по охране труда при работе с цианидами и летучим цианистым водородом.

## 6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и показавшего удовлетворительные результаты при выполнении процедур контроля качества результатов измерений.

## 7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха  $20\pm5^{\circ}\text{C}$ ;
- атмосферное давление 84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);
- влажность воздуха не более 80% при температуре  $25^{\circ}\text{C}$ ;
- напряжение в сети от 198 до 242 В.

## 8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: отбор и подготовка пробы, приготовление

вспомогательных и градуировочных растворов. градуировка анализатора жидкости «Флюорат-02».

### **8.1 Отбор и подготовка проб**

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592-2000, отбор проб питьевой воды производится по ГОСТ Р 51593-2000<sup>1</sup>, из источников водоснабжения - по ГОСТ 17.1.5.05-85. сточных вод согласно ПНД Ф 12.15.1-08. Объем отбираемой пробы составляет не менее 100 см<sup>3</sup>.

(Измененная редакция, изм. № 2)

Сразу после отбора к 100 см<sup>3</sup> пробы добавляют 2 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия по 8.2.2. Если пробы содержит сульфид-ионы (1 мг/дм<sup>3</sup> и более), то после добавления раствора гидроксида натрия в пробу добавляют 1 г карбоната свинца.

Анализ пробы необходимо выполнить в течение 24 ч с момента отбора пробы.

### **8.2 Приготовление вспомогательных растворов**

#### **8.2.1 Раствор уксусной кислоты молярной концентрации 1,0 моль/дм<sup>3</sup>**

В мерную колбу 500 см<sup>3</sup>, содержащую 200-250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, помещают 30 см<sup>3</sup> концентрированной уксусной кислоты, перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения не ограничен.

#### **8.2.2 Раствор гидроксида натрия, молярная концентрация 1,0 моль/дм<sup>3</sup>**

10 г гидроксида натрия помещают в стакан и растворяют в 100-150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, по окончании растворения содержимое переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Раствор хранят в полиэтиленовой бутыли. Срок хранения - 3 месяца.

<sup>1</sup> С 15.02.2015 в Российской Федерации вместо ГОСТ Р 51592-2000 и ГОСТ Р 51593-2000 действуют ГОСТ 31861-2012 и ГОСТ 31862-2012 соответственно.

(Введено впервые, изм. № 2)

**8.2.3 Раствор гидроксида натрия, молярная концентрация 0,1 моль/дм<sup>3</sup>**

25 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия по 8.2.2 помещают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают

Раствор хранят в полиэтиленовой бутыли. Срок хранения - 3 месяца.

**8.2.4 Хлорамин Б, раствор в воде с массовой долей 1%**

1 г хлорамина Б растворяют в 99 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. При наличии нерастворимого осадка раствор фильтруют через бумажный фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата.

(Измененная редакция, изм. № 1)

Срок хранения раствора 5 дней в холодильнике.

**8.2.5 Смешанный реагент пиридин - барбитуровая кислота**

1,5 г барбитуровой кислоты растворяют в 15 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, нагревая в термостойком стакане на электроплитке (не доводя до кипения). После растворения горячий раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, добавляют 7,5 см<sup>3</sup> пиридина и перемешивают. Затем охлаждают до комнатной температуры, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения раствора в темном месте - 1 сутки, в холодильнике - 1 неделя.

**8.2.6 Раствор ацетата цинка, содержащий дихромат калия**

0,2 г уксуснокислого цинка растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup> до метки дистиллированной водой.

Затем 0,5 г дихромата калия растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 1 см<sup>3</sup> раствора уксуснокислого цинка и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup> до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора не ограничен.

### 8.2.7 Раствор серной кислоты, объемная доля 50 %

Раствор готовят смешением равных объемов концентрированной серной кислоты и дистиллированной воды. Во избежание несчастных случаев кислоту медленно, при внешнем охлаждении, приливают к дистиллированной воде, находящейся в термостойком химическом стакане или конической колбе.

Срок хранения раствора не ограничен.

### 8.2.8 Раствор азотнокислого серебра молярной концентрации 0,05 моль/дм<sup>3</sup>

0,85 г азотнокислого серебра растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup> до метки дистиллированной водой. При необходимости раствор фильтруют.

Раствор хранят в склянке темного цвета. Срок хранения раствора 1 месяц.

(Измененная редакция, изм. № 2)

### 8.2.9 Водный раствор хлорида натрия

Растворяют 0,5 г хлорида натрия в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Срок хранения раствора не ограничен.

### 8.2.10 Раствор роданид-ионов, массовая концентрация 100 мг/дм<sup>3</sup>

5 см<sup>3</sup> ГСО состава раствора роданид-ионов (массовая концентрация 1 мг/см<sup>3</sup>) помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения раствора 1 месяц.

### 8.2.11 Раствор роданид-ионов, массовая концентрация 2 мг/дм<sup>3</sup>

2 см<sup>3</sup> раствора роданид-ионов по 8.2.10 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и разбавляют до метки дистиллированной водой. Раствор используют в день приготовления.

### 8.3 Приготовление градуировочных растворов

В этом разделе описана процедура приготовления растворов с использованием растворов роданид-ионов. Процедура приготовления градуировочных растворов с использованием цианида калия приведена в Приложении Г.

(Измененная редакция, изм. № 1)

В две мерные колбы вместимостью 25 см<sup>3</sup> помещают по 10 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия по 8.2.3. В первую колбу вносят 5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, во вторую – 5 см<sup>3</sup> раствора роданид-ионов массовой концентрации 2,0 мг/дм<sup>3</sup> по 8.2.11, что соответствует 10 мкг роданид-ионов. В каждую колбу приливают по 2 см<sup>3</sup> раствора уксусной кислоты по 8.2.1, сразу же закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Затем в каждую колбу прибавляют по 1 см<sup>3</sup> раствора хлорамина Б по 8.2.4, закрывают пробкой, перемешивают и выдерживают в течение 3 мин. После этого приливают по 2 см<sup>3</sup> раствора смешанного реактива, приготовленного по 8.2.5, разбавляют до метки дистиллированной водой, перемешивают, закрывают пробкой, выдерживают 10 минут и приступают к измерениям.

(Измененная редакция, изм. № 2)

### 8.4 Градуировка анализатора

Устанавливают в канале возбуждения светофильтр № 20 и сменное кюветное отделение. Измерения проводят в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 см.

При первом обращении к методике входят в меню «Выбор метода» и устанавливают метод «Фотометрия».

В меню «Градуировка», устанавливают значения параметров: С0=0, С1=10. Значения параметров «С2» – «С6» и «J2» – «J6» должны быть равны нулю.

Значение параметра «J0» измеряют по раствору, не содержащему роданид-ионов, «J1» – по раствору, содержащему 10 мкг роданид-ионов, приготовленным по 8.3.

Причина - Для анализаторов модификаций «Флюорат-02-4М» и «Флюорат-02-5М» рекомендуется провести градуировку с использованием градуировочных растворов, значения массы роданид-ионов в которых со-

ставляет 0,0; 0,4; 2,0; 5,0; 10,0 мкг (см.8.5), обработав результаты измерений методом наименьших квадратов.. В этом случае при проверке приемлемости градуировочной характеристики используют значение коэффициента корреляции, который должен быть не менее 0,99.

### **8.5 Проверка приемлемости градуировочной характеристики**

Контроль приемлемости градуировочной характеристики состоит в измерении массы роданида в одном или нескольких контрольных растворах непосредственно после установления градуировочной характеристики по 8.4.

Для приготовления контрольных растворов в ряд мерных колб вместимостью 25 см<sup>3</sup> помещают по 10 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия по 8.2.3, добавляют от 0,2 до 5 см<sup>3</sup> раствора роданид-ионов массовой концентрации 2,0 мг/дм<sup>3</sup> по 8.2.11. В каждую колбу добавляют по 2 см<sup>3</sup> раствора уксусной кислоты по 8.2.1, сразу же закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Затем проводят все операции, предусмотренные в п. 8.3, начиная с добавления хлорамина Б.

Массу роданид-ионов в полученных контрольных растворах ( $m_k$ , мкг) вычисляют по формуле

$$m_k = C \cdot V_k = 2 \cdot V_k, \quad (1)$$

где С- Массовая концентрация раствора роданида по 8.2.11 (2 мг/дм<sup>3</sup>);

$V_k$  - объем раствора роданид-ионов по 8.2.11, взятый для приготовления контрольного раствора, см<sup>3</sup>.

Измеряют массу роданид-ионов в образцах, используя ранее установленную градуировочную характеристику.

Градуировочная характеристика анализатора признается приемлемой, если измеренное значение массы роданид-ионов отличается от фактического не более чем на 15 % в диапазоне от 0,4 до 2,0 мкг включительно и 7 % в диапазоне свыше 2,0 до 10 мкг. В противном случае заново проводят градуировку анализатора.

## **8.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики**

Периодичность проведения контроля стабильности градуировочной характеристики устанавливается в Руководстве по качеству лаборатории. Контроль обязательно проводится после замены партии реагентов или стандартного образца. На стадии освоения методики контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз, приступая к анализу.

Образцами для контроля являются растворы, заново приготовленные по 8.5. В режиме «Измерение» определяют массу роданид-ионов в приготовленных образцах. Градуировка признается стабильной, если измеренное значение массы роданид-иодов отличается от фактического не более чем на 15 % в диапазоне от 0,4 до 2,0 мкг включительно и 7 % в диапазоне свыше 2,0 до 10,0 мкг.

При несоответствии полученных результатов указанным нормативам необходимо заново провести градуировку анализатора.

## **9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ**

Для получения результата измерений массовой концентрации цианидов анализируют две аликовты отобранный пробы воды в условиях повторяемости (один оператор, один набор мерной посуды, одна партия реагентов одного типа, одно средство измерений, короткий промежуток времени и т.п.).

В зависимости от состава пробы предусматриваются следующие способы проведения анализа:

- при анализе питьевых, природных, сточных вод производится предварительное выделение цианида в виде цианистого водорода в слабокислой среде;
- прямое определение без предварительного отделения дистилляцией в питьевых и природных водах, в которых массовая концентрация тяжелых металлов не превосходит 0,1 мг/дм<sup>3</sup> при условии, что для данного типа рабочих проб расхождение результатов измерений массовой концентрации цианида с предварительной отгонкой циановодорода и

без нее, отнесенное к среднему арифметическому полученных значений, не превышает значения показателя точности измерений по таблице 1 (для среднего арифметического);

- при анализе сильно загрязненных сточных вод, содержащих альдегиды, кетоны и другие органические вещества, связывающие цианиды, а также при массовой концентрации меди, никеля, железа более 5 мг/дм<sup>3</sup>. цианиды осаждают в виде цианида серебра (при малых концентрациях - соосаждаются с хлоридом серебра) и затем выделяют из осадка цианид в виде цианистого водорода при отгонке в среде разбавленной серной кислоты.

### **9.1 Анализ холостой пробы**

Перед анализом серии проб анализируют холостую пробу, для чего отбирают 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и проводят с ней все операции, предусмотренные 8.1, а также 9.2 или 9.3 (в зависимости от предполагаемого способа выделения цианидов) и 9.4. Если найденное содержание роданида в холостой пробе превышает 0,1 мкг, то необходимо найти и устраниить источник загрязнения анализируемых проб, после чего заново провести анализ холостой пробы. К анализу проб можно приступить только после того, как величина холостой пробы уменьшится до указанных выше значений.

Анализ холостой пробы проводят один раз при получении новой партии реагентов.

### **9.2 Выделение цианидов отгонкой цианистого водорода**

В стакан отбирают аликвоту 20 см<sup>3</sup> анализируемой пробы и добавляют по каплям раствор уксусной кислоты по 8.2.1 до достижения рН раствора 4 - 5 (контроль по универсальной индикаторной бумаге. **ОСТОРОЖНО! Возможно выделение газообразного цианистого водорода!**). Отмечают необходимый объем раствора уксусной кислоты.

Собирают установку для отгонки цианистого водорода согласно Приложению Б. Наливают в каждый поглотительный сосуд по 5 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия молярной концентрации

0,1 моль/дм<sup>3</sup> по 8.2.3.

Затем в колбу установки для отгонки цианистого водорода помещают аликвоту пробы 20 см<sup>3</sup>, при наличии в пробе осадка ее предварительно интенсивно перемешивают, а затем отбирают аликвоту. Быстро приливают 2 см<sup>3</sup> раствора ацетата цинка, содержащего дихромат калия, приготовленного по 8.2.6, и установленный ранее объем раствора уксусной кислоты, требующийся для нейтрализации пробы.

Закрывают зажим 6 (рис.Б.1) и подсоединяют установку к насосу. Перегонную колбу помещают в сосуд с подогретой до 60 - 70°C водой и отгоняют цианистый водород в течение 20 мин, поглощая его раствором гидроксида натрия (скорость пробулькования должна быть минимальной). Через 20 мин выключают нагрев, открывают зажим 6 (рис.Б.1) и отсоединяют насос. Переходят к выполнению операций по 9.4.

(Измененная редакция, изм. № 1)

### **9.3 Выделение цианидов в виде малорастворимого цианида серебра и отгонка цианистого водорода**

Порцию подготовленной по 8.1 пробы интенсивно перемешивают, отбирают 20 см<sup>3</sup>, помещают в стакан и приливают к ней 5 см<sup>3</sup> раствора хлорида натрия по п.8.2.9. К полученному раствору добавляют по каплям раствор азотнокислого серебра по 8.2.8 до полного осаждения хлорида серебра и начала осаждения оксида серебра, что становится заметным по изменению цвета образующегося осадка (вместо чисто белого он становится бурым).

Раствор с осадком выдерживают 5 - 10 мин до коагуляции осадка и отфильтровывают его через фильтр «синяя лента». Осадок на фильтре промывают 2 - 3 раза дистиллированной водой, затем 2 - 3 раза ацетоном и снова 2 - 3 раза дистиллированной водой. Осадок смывают с фильтра в перегонную колбу установки для отгонки цианистого водорода.

В перегонную колбу добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты по 8.2.7, подсоединяют поглотительные сосуды, содержащие по 5 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия по 8.2.3, подключают установку к

насосу, нагревают содержимое перегонной колбы почти до кипения (кипение раствора недопустимо!) и отгоняют цианистый водород в течение 5 - 7 мин.

Переходят к выполнению операций по 9.4.

*П р и м е ч а н и е - При наличии в пробе хлоридов (более 100 мг/дм<sup>3</sup>) раствор хлорида натрия не добавляют.*

#### **9.4 Приготовление окрашенного раствора и измерение содержания цианидов**

По окончании отгонки переносят содержимое обоих поглотительных сосудов в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, обмывают стенки сосудов дистиллированной водой и переносят в ту же колбу. Приливают 2 см<sup>3</sup> раствора уксусной кислоты по 8.2.1, сразу же закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Затем в пробирку прибавляют 1 см<sup>3</sup> раствора хлорамина Б (см.8.2.4), закрывают пробкой, перемешивают и дают постоять 3 мин. После этого приливают 2 см<sup>3</sup> раствора смешанного реагента, закрывают пробкой, перемешивают и через 10 мин производят измерения.

*(Измененная редакция, изм. № 1, 2)*

Если измеренное значение массы роданид-ионов превышает 10 мкг, то пробу необходимо разбавить таким образом, чтобы найденное содержание роданида пробы укладывалось в диапазон градуировочной характеристики. Коэффициент разбавления Q вычисляют по формуле:

$$Q = \frac{V_k}{V_a}, \quad (2)$$

где  $V_k$  - объем мерной колбы, взятой для разбавления пробы, см<sup>3</sup>;

$V_a$  - объем аликвоты пробы, взятый для разбавления, см<sup>3</sup>.

*П р и м е ч а н и я*

1. Допускается использовать один поглотительный сосуд, если установлено, что при анализе содержимого второго поглотительного сосуда измеренное значение массы роданид-ионов не превышает 0,1 мкг.

2. Если пробу анализируют без отгонки цианистого водорода, то находят объем уксусной кислоты, необходимый для нейтрализации аликвоты 20 см<sup>3</sup> до pH 4 - 5, отбирают указанную аликвоту, добавляют необходимую

мый объем раствора уксусной кислоты и проводят все операции, предусмотренные в настоящем пункте, начиная с добавления раствора хлорамина Б.

## 10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию цианидов в пробе ( $X$ , мг/дм<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_{CNS} \cdot Q}{2,23 \cdot V}, \quad (3)$$

где  $m_{CNS}$  - измеренное значение массы роданид-ионов в аликовте воды, мкг;

$V$  - объем анализируемой аликовты воды, 20 см<sup>3</sup>;

2,23 - коэффициент для пересчета содержания роданид-ионов на содержание цианид-ионов;

$Q$  - коэффициент разбавления пробы по 9.4. Если пробу не разбавляли, то  $Q = 1$ .

Если для градуировки анализатора использовали раствор цианид-ионов (см.Приложение Г), то результат параллельного определения – массовую концентрацию цианидов ( $X$ , мг/дм<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m \cdot Q}{V}, \quad (4)$$

где  $m$  - измеренное значение массы цианид-ионов в аликовте воды, мкг;

$V$  - объем аликовты пробы воды, см<sup>3</sup>;

$Q$  - коэффициент разбавления пробы по 9.4. Если пробу не разбавляли, то  $Q = 1$ .

За результат измерения массовой концентрации цианидов в пробе принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, для которых выполняется условие:

$$X_{max} - X_{min} \leq 0,01 \cdot r_{отн} \cdot \bar{X}, \quad (5)$$

где  $X_{max}$  - больший результат параллельного определения, мг/дм<sup>3</sup>;

$X_{min}$  - меньший результат параллельного определения, мг/дм<sup>3</sup>;

$\bar{X}$  - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ .

$r_{\text{отн.}}$  - значение предела повторяемости (табл.2), %.

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

Оценку приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости, проводят согласно приложению Д.

Таблица 2 - Значения пределов повторяемости для доверительной вероятности  $P = 0,95$

Диапазон измерений, $\text{мг}/\text{дм}^3$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r_{\text{отн.}}$ , %
Метод без отгонки циановодорода (см.п.4)	
От 0,01 до 0,05 включит.	25
Свыше 0,05 до 0,1 включит.	17
Свыше 0,1 до 0,4 включит.	8
Методы с отгонкой циановодорода (см.п.4)	
От 0,01 до 0,05 включит.	33
Свыше 0,05 до 0,1 включит.	22
Свыше 0,1 до 0,4 включит.	11

(Измененная редакция, изм. № 2)

## 11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

$$\bar{X} \pm U(\bar{X}), \text{ мг}/\text{дм}^3,$$

где  $\bar{X}$  - среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ ,

$U(\bar{X})$  - расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2 для  $n = 2$  параллельных определений,  $\text{мг}/\text{дм}^3$

$$U(\bar{X}) = 0,01 \cdot U_{\text{отн}} \cdot \bar{X} \quad (6)$$

Значения  $U_{\text{отн}}$  приведены в таблице 1.

Если пробу разбавляют согласно 9.4, то в качестве значения  $U_{\text{отн}}$  используют значение по таблице 1 для разбавленной пробы.

## 12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

### 12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений (см. 12.2);
- контроль стабильности градуировочной характеристики (см. 8.6.);
- контроль стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и показателя правильности.

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

### 12.2 Оперативный контроль процедуры измерений

При оперативном контроле процедуры анализа с отгонкой циановодорода необходимо для введения добавки использовать растворы цианид-ионов. При оперативном контроле процедуры анализа без отгонки циановодорода используют как растворы цианид-, так и роданид-ионов.

Образцами для контроля являются рабочие пробы природных, сточных и питьевых вод. Объем отобранный пробы для контроля

должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике.

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры  $K_k$  с нормативом контроля  $K_d$ .

Отобранный пробу делят на две части и к одной из них добавляют такой объем раствора цианид-ионов, чтобы его массовая концентрация в образце увеличилась по сравнению с исходным значением на 50 - 150%. Объем добавки не должен превышать 5 % объема пробы. Если содержание цианидов в исходной пробе меньше нижней границы диапазона измерений, то величина добавки должна в 3 – 5 раз превышать нижнюю границу диапазона измерений.

Величину добавки ( $C_d$ , мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$C_d = \frac{C_o \cdot V_o}{V_{np}}, \quad (7)$$

где  $C_o$  - массовая концентрация цианид-ионов в растворе, использованном для внесения добавки, мг/дм<sup>3</sup>;

$V_o$  - объем раствора цианид-ионов, внесенного в качестве добавки, см<sup>3</sup>;

$V_{np}$  - объем пробы, см<sup>3</sup>.

Анализ пробы с добавкой проводят аналогично анализу пробы.

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = |\bar{X}' - \bar{X} - C_d|, \quad (8)$$

где  $\bar{X}$  - результат контрольного измерения массовой концентрации цианидов в рабочей пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (см.10), мг/дм<sup>3</sup>;

$\bar{X}'$  - результат контрольного измерения массовой концентрации цианидов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (см.10), мг/дм<sup>3</sup>;

$C_d$  - величина добавки цианида, мг/дм<sup>3</sup>.

Норматив контроля  $K_d$  рассчитывают по формуле

$$K_d = \sqrt{U_{n,x}^2 + U_{n,x'}^2} \quad (9)$$

где  $U_{n,x}$  и  $U_{n,x'}$  - показатели точности результатов измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленные в лаборатории при реализации методики и соответствующие массовой концентрации цианида в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм<sup>3</sup>.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_k \leq K_d. \quad (10)$$

Если неравенство (10) не выполняется, то процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

*Примечание - Допустимо показатели точности измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать как  $U_n = 0,84 U$  (значения  $U$  вычисляют по формуле (6)), с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.*

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**  
**(справочное)**  
**Бюджет неопределенности измерений**

Бюджет неопределенности измерений приведен в таблицах А.1 и А.2.

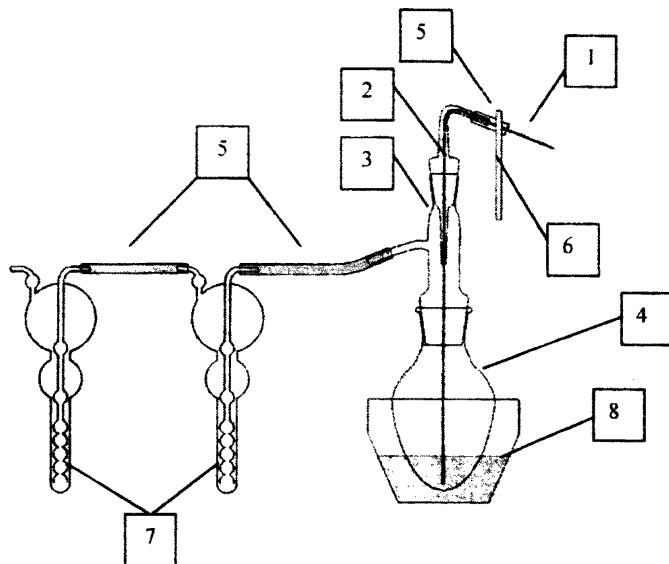
**Таблица А.1 - Бюджет неопределенности измерений (без отгонки циановодорода)**

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		1	2	3
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности $u_{(т.о.е)}$	A	12,7	8,2	4,5
Опорное значение величины добавки $u_1$	B	1,6	1,6	1,6
Установление величины смещения методом добавок $u_2$	A	7,2	5,3	3,8
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости* $u_r$	A	8,9	6,1	3,0
Относительная суммарная стандартная неопределенность, $u_c$		14,7	9,9	6,1
Относительная суммарная стандартная неопределенность (округлено), $u_c$		15	10	6
Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$ (для среднего арифметического результата двух параллельных определений), %		30	20	12
<b>П р и м е ч а н и я</b>				
1. Графа 1 соответствует диапазону значения массовой концентрации цианидов от 0,01 до 0,05 мг/дм <sup>3</sup> включительно, графа 2 - диапазону выше 0,05 до 0,1 мг/дм <sup>3</sup> (вкл.), графа 3 - диапазону выше 0,1 до 0,4 мг/дм <sup>3</sup> (вкл.).				
2. Оценки неопределенности по типу А получены путем статистического анализа рядов наблюдений, оценки неопределенности по типу В получены иными способами, чем статистический анализ рядов наблюдений;				
3. (*) Учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности				

Таблица А.2 - Бюджет неопределенности измерений (с отгонкой циановодорода)

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность %		
		1	2	3
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности $u_{(K,0,5)}$	A	14,0	9,5	6,6
Опорное значение величины добавки $u_c$	B	1,6	1,6	1,6
Установление величины смещения методом добавок $u_2$	A	8,8	6,8	4,5
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости* $u_r$	A	11,8	7,9	3,9
Относительная суммарная стандартная неопределенность, $u_c$		16,6	11,8	8,1
Относительная суммарная стандартная неопределенность (округлено), $u_c$		17	12	8
Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$ (для среднего арифметического результата двух параллельных определений), %		34	24	16
<i>П р и м е ч а н и я</i>				
1. Графа 1 соответствует диапазону значения массовой концентрации цианидов от 0,01 до 0,05 мг/дм <sup>3</sup> включительно, графа 2 - диапазону выше 0,05 до 0,1 мг/дм <sup>3</sup> (вкл.), графа 3 - диапазону выше 0,1 до 0,4 мг/дм <sup>3</sup> (вкл.).				
2. Оценки неопределенности по типу А получены путем статистического анализа рядов наблюдений, оценки неопределенности по типу В получены иными способами, чем статистический анализ рядов наблюдений;				
3. (*) Учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности				

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б**  
(рекомендуемое)  
**Схема установки для отгонки циановодорода**



**Рис. Б.1 - Схема установки для отгонки циановодорода**

- 1 Капилляр фторопластовый
- 2 Стеклянная насадка-переходник под капилляр
- 3 Стеклянная насадка на шлифах
- 4 Колба стеклянная остродонная
- 5 Трубка силиконовая
- 6 Зажим медицинский
- 7 Поглотительный сосуд Рихтера
- 8 Водяная баня

**ПРИЛОЖЕНИЕ В**  
(рекомендуемое)  
**Подготовка химической посуды**

При выполнении измерений массовой концентрации цианидов необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды, руководствуясь следующими правилами.

**В.1** Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированную серную кислоту или концентрированную азотную кислоту. КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ использовать для мытья соду, щелочи, все виды синтетических моющих средств, хромовую смесь.

**В.2** Посуду предварительно отмывают водопроводной водой, затем в нее наливают приблизительно на 1/2 объема кислоту (В.1) и тщательно обмывают ею всю внутреннюю поверхность, а затем выливают в специальный сосуд. Пипетки при помощи груши несколько раз заполняют кислотой выше метки и затем кислоту выливают. Затем посуду тщательно ополаскивают дистиллированной водой не менее 5 раз.

(Измененная редакция, изм. № 1)

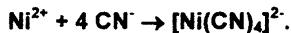
**В.3** Для каждого раствора необходимо использовать свою пипетку. Раствор из колбы наливают в стаканчик и из него набирают в пипетку. ЗАПРЕЩАЕТСЯ погружать пипетку во весь объем раствора во избежание загрязнения.

**В.4** Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения цианидов.

**ПРИЛОЖЕНИЕ Г**  
**(обязательное)**  
**Методика приготовления растворов цианид-ионов**

Для приготовления градуировочных растворов, содержащих цианид-ионы, используют цианид калия. В связи с тем, что при длительном хранении цианида калия он может постепенно терять циановодород, перед приготовлением градуировочных растворов, определяют массовую долю основного вещества в используемом препарате цианида калия.

Метод определения массовой доли основного вещества в цианиде калия основан на том, что цианид-ионы в аммиачной среде образуют прочные комплексные соединения с ионами никеля:



В раствор, содержащий ионы никеля, вносят навеску анализируемого образца и оставшиеся в избытке ионы никеля титруют раствором Трилона Б.

***Г.1 Применяемые средства измерений***

При определении массовой доли основного вещества используют средства измерений по 3.1, а также следующие:

Колбы мерные 2-200-2

ГОСТ 1770 – 74

Пипетки с одной отметкой 2-го класса ГОСТ 29169 – 91  
точности вместимостью 20 и 50 см<sup>3</sup>

Бюretки 2-го класса точности вместимостью 50 см<sup>3</sup> с ценой деления 0,1 см<sup>3</sup>

Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками.

***Г.2 Реактивы***

При определении массовой доли основного вещества используют реактивы по 3.2, а также следующие:

Аммиак водный, ч.д.а.

ГОСТ 3760 - 79

Этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты динатриевая соль (Трилон Б), стандарт-титр

Никель металлический, массовая доля основного вещества не менее 99,9 %

Мурексид индикатор, ч.д.а.

### ***Г.3 Вспомогательное оборудование***

При определении массовой доли основного вещества используют вспомогательное оборудование по 3.3, а также следующее:

Колбы конические вместимостью 150 - ГОСТ 25336-82  
250 см<sup>3</sup>

Ступка фарфоровая ГОСТ 9147 - 80

### ***Г.4 Приготовление растворов***

#### ***Г.4.1 Раствор трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup>***

Содержимое ампулы стандарт-титра растворяют в 200 - 300 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, нагретой до 60 - 70°C, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, после охлаждения до комнатной температуры разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

#### ***Г.4.2 Раствор трилона Б молярной концентрации 0,02 моль/дм<sup>3</sup>***

При помощи пипетки отбирают 50 см<sup>3</sup> раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор готовят в день проведения измерений.

#### ***Г.4.3 Раствор никеля, молярная концентрация 0,02 моль/дм<sup>3</sup>***

Навеску (0,5871±0,0010) г металлического никеля с массовой долей основного вещества не менее 99,9 % помещают в термостой-

кий стакан вместимостью 50 - 100 см<sup>3</sup>, приливают 10 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и растворяют при нагревании, избегая разбрызгивания. При необходимости добавляют дистиллированную воду для поддержания указанного выше объема. После растворения металла раствор нагревают до полного удаления оксидов азота, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора - 6 месяцев.

Молярную концентрацию приготовленного раствора никеля вычисляют по формуле:

$$M_{Ni} = \frac{m_{Ni}}{58,71 \cdot V_o}, \quad (Г.1)$$

где  $M_{Ni}$  - молярная концентрация раствора никеля, моль/дм<sup>3</sup>;

$V_o$  - объем мерной колбы, использованной для приготовления раствора, дм<sup>3</sup>;

$m_{Ni}$  - масса навески металлического никеля, г;

58,71 - молярная масса никеля, г/моль.

#### Г.4.4 Индикаторная смесь для комплексонометрического титрования

В фарфоровой ступке тщательно перетирают 10 мг мурексида с 5 г хлорида натрия до получения однородно окрашенной смеси. Сухая индикаторная смесь может быть использована в течение 6 месяцев после приготовления.

#### Г.5 Проведение титрования

##### Г.5.1 Установление молярной концентрации раствора трилона Б

В коническую колбу для титрования помещают 20 см<sup>3</sup> раствора никеля по Г.4.3, разбавляют дистиллированной водой до объема 30 - 40 см<sup>3</sup>, прибавляют 5 см<sup>3</sup> концентрированного аммиака водного, вносят порошкообразную индикаторную смесь (Г.4.4) до получения интенсивной оранжево-желтой окраски и сразу титруют раствором трилона Б по Г.4.2 молярной концентрации 0,02 моль/дм<sup>3</sup> до пере-

хода окраски из оранжево-желтой в сине-фиолетовую. Повторяют титрование еще с двумя аликовтами раствора. Результаты признают удовлетворительными, если расхождение между объемами трилона Б при трех параллельных титрованиях не превышает 0,2 см<sup>3</sup>.

Молярную концентрацию раствора трилона Б вычисляют по формуле:

$$M_{mp} = \frac{M_{Ni} \cdot V'_{Ni}}{V'_{mp}}, \quad (\Gamma.2)$$

где  $M_{-p}$  - молярная концентрация раствора трилона Б, моль/дм<sup>3</sup>;

$M_{Ni}$  - молярная концентрация раствора никеля, моль/дм<sup>3</sup>;

$V'_{Ni}$  - объем раствора никеля, взятый для титрования, см<sup>3</sup>;

$V'_{mp}$  - объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>.

По результатам трех титрований вычисляют среднее арифметическое значение  $M_{mp}$ .

#### Г.5.2 Определение массовой доли основного вещества в образце цианида калия

В коническую колбу для титрования помещают 50 см<sup>3</sup> раствора нитрата никеля по Г.4.3, приливают 10 см<sup>3</sup> концентрированного аммиака водного и вносят навеску 100 - 150 мг цианида калия, взвешенную с точностью до 0,2 мг. После растворения навески вносят порошкообразную индикаторную смесь по Г.4.4 до получения интенсивной оранжево-желтой окраски и сразу титруют раствором трилона Б по Г.4.2 до перехода окраски из оранжево-желтой в сине-фиолетовую. Проводят не менее трех параллельных измерений с тремя различными навесками образца цианида калия.

Массовую долю основного вещества в образце цианида калия ( $\eta$ , %) рассчитывают по формуле:

$$\eta = \frac{260,48 \cdot (M_{Ni} \cdot V_{Ni} - M_{mp} \cdot V_{mp})}{m} \cdot 100, \quad (\Gamma.3)$$

где  $m$  - навеска цианида калия, мг;

$V_{Ni}$  - объем раствора никеля, взятый для проведения анализа, см<sup>3</sup>;

$V_{tr}$  - объем раствора трилона Б, пошедший на обратное титрование,  $\text{см}^3$ .

По результатам трех параллельных титрований вычисляют среднее арифметическое. Результаты измерений признаются удовлетворительными, если расхождение между наибольшим и наименьшим значениями не превышают 5 %.

*Примечание - Если после внесения навески цианида калия выпадает осадок, который представляет собой комплексный цианид никеля  $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , то определение забраковывают и при его повторении увеличивают объем добавляемого раствора аммиака.*

## Г.6 Приготовление растворов цианид-ионов

### Г.6.1 Раствор цианид-ионов массовой концентрации $50 \text{ мг/дм}^3$

( $25,0 \pm 1,0$ ) мг цианида калия растворяют в небольшом количестве раствора гидроксида натрия по 8.2.3, переносят в мерную колбу вместимостью  $200 \text{ см}^3$ , разбавляют до метки тем же раствором гидроксида натрия и перемешивают.

Срок хранения раствора - 1 месяц в холодильнике.

Действительное значение массовой концентрации цианид-ионов в растворе ( $C_o$ ,  $\text{мг/дм}^3$ ) вычисляют по формуле:

$$C_o = 4,00 \cdot \frac{m \cdot \eta}{V_o}, \quad (\Gamma.4)$$

где  $m$  - масса навески цианида калия, мг;

$V_o$  - объем мерной колбы,  $\text{см}^3$ ;

$\eta$  - массовая доля основного вещества в образце цианида калия, %.

### Г.6.2 Раствор цианид-ионов массовой концентрации $1,0 \text{ мг/дм}^3$

Аликвоту раствора цианида калия, содержащую 100 мкг цианид ионов ( $2,0 \text{ см}^3$  при  $C_o = 50 \text{ мг/дм}^3$ ) по Г.6.1, помещают в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  и разбавляют до метки дистиллированной водой.

Раствор используют свежеприготовленным.

### *Г.6.3 Приготовление градуировочных растворов*

В две мерные колбы вместимостью 25 см<sup>3</sup> помещают по 10 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия по 8.2.3. В первую колбу вносят 5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, во вторую – 5 см<sup>3</sup> раствора цианида мас-совой концентрации 1,0 мг/дм<sup>3</sup> по Г.6.2, что соответствует массе ци-анида 5 мкг. Далее проводят все операции предусмотренные в 8.3 начиная с добавления уксусной кислоты.

### *Г.6.4 Градуировка анализатора*

В меню «Градуировка», устанавливают значения параметров: С0=0, С1=5. Значения параметров «С2» – «С6» и «J2» – «J6» долж-ны быть равны нулю. Значение параметра «J0» измеряют по рас-твору, не содержащему цианида, «J1» – по раствору, содержащему 5 мкг цианида (см.Г.6.2).

Проверка приемлемости градуировочной характеристики - по 8.5, контроль стабильности градуировочной характеристики - по 8.6.

**ПРИЛОЖЕНИЕ Д**  
**(рекомендуемое)**

**Оценка приемлемости результатов, получаемых в двух  
 лабораториях**

Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью  $CD_{0,95}$  по формуле

$$|\bar{X}_{1, \text{лаб}} - \bar{X}_{2, \text{лаб}}| \leq 0,01 \cdot \bar{X}_{\text{ср}} \cdot CD_{0,95}, \quad (\text{Д.1})$$

где  $\bar{X}_{1, \text{лаб}}$  - результат измерений, полученный в первой лаборатории,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ .

$\bar{X}_{2, \text{лаб}}$  - результат измерений, полученный во второй лаборатории,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ .

$\bar{X}_{\text{ср}}$  - среднее арифметическое результатов измерений в обеих лабораториях,  $\text{мг}/\text{дм}^3$

$CD_{0,95}$  - значение критической разности, %.

При выполнении условия (Д.1) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. При превышении критической разности могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Значения критической разности могут быть установлены по результатам межлабораторных сравнительных испытаний. При отсутствии информации о таких испытаниях при сравнении результатов измерений, полученных в двух лабораториях, рекомендуется использовать приближенную оценку, равную  $1,4 \cdot U_{\text{отн}}$ , где  $U_{\text{отн}}$  - значение показателя точности измерений по таблице 1.



ООО «Люмэкс-маркетинг»

Юридический адрес: 199178 г. Санкт-Петербург, Малый проспект Васильевского острова, дом 58, литер «А».

ИНН/КПП: 7801472150/780101001

Адрес осуществления деятельности: 192029 г. Санкт-Петербург, пр. Обуховской обороны, д.70, корп.2

Почтовый адрес: BOX 1234, Санкт-Петербург, 190000

тел.: (812)718-53-90, 718-53-91, факс: (812)718-68-65

E-mail: [lumex@lumex.ru](mailto:lumex@lumex.ru) <http://www.lumex.ru>

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА

(аттестат аккредитации № 01.00035 от 24.06.2011, срок действия до 23.06.2016)

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 01.01. 093/(01.00035-2011)/2013  
об аттестации методики (метода) измерений

Методика измерений массовой концентрации цианидов токсичных в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02», разработанная ООО «Люмэкс-маркетинг»

Юридический адрес: 199178 г. Санкт-Петербург, Малый проспект Васильевского острова, дом 58, литер «А»

Адрес осуществления деятельности: 192029 Санкт-Петербург, пр. Обуховской обороны, д.70, корп.2,

и регламентированная в документе «Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации цианидов токсичных в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (ПНД Ф 14:1:2:4.146-99, издание 2013 года), 30 страниц, аттестована в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена на основании метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики установлено, что методика измерений соответствует требованиям ГОСТ Р 8.563-2009

Дата выдачи: 31.05.2013

Генеральный директор

Майорова Н.А.



## Метрологические характеристики методики

### 1. Диапазон измерений и значения показателя точности измерений

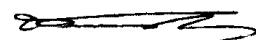
Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности измерений (расширенная относительная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$ ), $U_{\text{отн}} \%$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r_{\text{отн}} \%$
Метод без отгонки циановодорода		
От 0,01 до 0,05 включит.	30	25
Свыше 0,05 до 0,1 включит.	20	17
Свыше 0,1 до 0,4 включит.	12	8
Метод с отгонкой циановодорода		
От 0,01 до 0,05 включит.	34	33
Свыше 0,05 до 0,1 включит.	24	22
Свыше 0,1 до 0,4 включит.	16	11

Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А к методике измерений.

### 2. Нормативы для процедур, обеспечивающих приемлемость результатов измерений и контроль точности результатов измерений

Наименование процедуры	Контролируемая характеристика	Норматив, %
Контроль стабильности градуировочной характеристики	Модуль относительного отклонения результата измерений от заданного значения массы роданид-ионов (имитатор цианид-ионов) в контрольном образце, выраженный в процентах	от 0,4 до 2,0 мкг (вкл.) 15 % св. 2,0 до 10 мкг 7 %
Проверка приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости	Модуль разности результатов двух измерений, полученных в условиях повторяемости, отнесенный к их среднему арифметическому и выраженный в процентах	См. раздел 1 настоящего свидетельства
Проверка совместности результатов измерений в условиях воспроизводимости	Модуль разности полученных в условиях воспроизводимости средних арифметических значений результатов двух параллельных определений, отнесенный к их среднему арифметическому и выраженный в процентах	$1,4 \cdot U_{\text{отн}}$
Контроль точности измерений с использованием метода добавок	Вычисляют по формуле (8) методики измерений	Вычисляют по формуле (9) методики измерений

Главный метролог



Гладилович Д.Б.



ООО "Люмэкс-маркетинг"

Юридический адрес: 199178 г. Санкт-Петербург, Малый проспект Васильевского острова, дом 58, литер «А»

Адрес осуществления деятельности: 192029 г. Санкт-Петербург, пр. Обуховской Обороны, д.70, корп.2, лит. Е

Адрес для переписки: BOX 1234, Санкт-Петербург, 190000

Тел.: (812)718-53-90, 718-53-91, факс: (812)718-68-65

E-mail: [lumex@lumex.ru](mailto:lumex@lumex.ru) <http://www.lumex.ru>

№ 12/132 от 06.10.2016

О внесении поправки в методику ПНД  
Ф 14.1:2:4.146-99 (издание 2013 года)

Глубокоуважаемые коллеги!

В тексте методики ПНД Ф 14.1:2:4.146-99 (издание 2013 года) «Методика измерений массовой концентрации цианидов токсичных в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» допущена опечатка. Последнее предложение первого абзаца подраздела 9.4 следует читать в редакции: «После этого приливают 2 см<sup>3</sup> раствора смешанного реагтива, перемешивают, закрывают пробкой, доводят до метки дистиллированной водой и через 10 мин производят измерения».

Проншу извинения за доставленные неудобства.

Главный метролог

 Гладилович Д.Б.

НАШИ РЕКВИЗИТЫ:

Юридический адрес: 199178 Санкт-Петербург, Малый проспект Васильевского острова, дом 58, литер «А», р/с: 40702810722050000119 в банке Филиал ПАО «Банк «УРАЛСИБ» в г. Санкт-Петербург, к/с: 30101810800000000706, БИК: 044030706, ИНН/КПП: 7801472150/780101001, ОКПО: 45549798, ОГРН: 1089847242209, ОКВЭД: 33.20