

**МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ  
РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

"УТВЕРЖДАЮ"



Заместитель Министра  
В. Ф. Костин

1 марта 1996 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ  
ЦИАНИДОВ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ  
МЕТОДОМ С ПИРИДИНОМ И БАРЕБИТУРОВОЙ КИСЛОТОЙ.**

**ПНД Ф 14.1:2.56—96**

**Методика допущена для целей государственного экологического контроля.**

**Москва 1996 г.  
(издание 2004 г.)**

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Минприроды РФ.

Главный метролог Минприроды РФ

С. В. Маркин

Начальник ГУАК



Г. М. Цветков

Разработчик: ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России – ФГУ «ФЦАМ» (ранее ГУАК Минприроды РФ и ФГУ «ЦЭКА» МПР России).

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 + ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.01.03.030/2004 в МВИ внесены изменения (Протокол № 1 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ» МПР России от 03.03.2004).

## ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает фотометрическую методику количественного химического анализа проб природных и сточных вод для определения в них цианидов при массовой концентрации от 0,005 до 0,25 мг/дм<sup>3</sup> фотометрическим методом с применением пиридина и барбитуровой кислотой без разбавления и концентрирования пробы.

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

Если массовая концентрация цианидов в анализируемой пробе ниже минимально определяемой, то допускается концентрирование.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе сульфидов, роданидов, красителей, окислителей, восстановителей и аминов, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.9).

### 1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации цианидов основан на превращении цианида в хлорциан и взаимодействии последнего с пиридином и барбитуровой кислотой.

Оптическую плотность полученного комплекса измеряют при длине волны  $\lambda = 584$  нм.

### 2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Таблица 1

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

| Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup> | Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$ , % | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , % |
|--|---|--|--|
| от 0,005 до 0,025 вкл.                 | 45  | 14   | 17   |
| св. 0,025 до 0,05 вкл.                 | 29  | 9  | 12   |
| св. 0,05 до 0,25 вкл.                  | 25  | 6  | 10   |

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.

### 3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

#### 3.1. Средства измерений, оборудование и материалы

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны  $\lambda = 584$  нм.

Кювета с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

Весы лабораторные, 2 класса точности ГОСТ 24104.

Сушильный шкаф электрический ОСТ 16.0.801.397.

ПНД Ф 14.1:2.56-96 <sup>Ф</sup>Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания ИТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

pH -метр.

Фильтры обеззоленные ТУ 6-09-1678.

Бумага индикаторная, универсальная ТУ-6-09-1181.

Прибор для перегонки цианидов (см. приложение 1).

### 3.2. Посуда

Стаканчики для взвешивания СВ, ГОСТ 25336.

Пробирки П-1-10-0,1 ХС, ГОСТ 1770.

Колбы мерные, наливные 2-50-2;

2-100-2;

2-200-2;

2-500-2;

2-1000-2, ГОСТ 1770.

Пипетки 4(5)-2-1;

4(5)-2-2;

6(7)-2-5;

6(7)-2-10;

3-2-5;

3-2-10;

3-2-25;

3-2-50, ГОСТ 29227<sup>Ф</sup>.

Бюретка 6-2-2

1-2-25-0,1, ГОСТ 29251<sup>Ф</sup>.

Цилиндры мерные 2-100;

2-250;

4-100, ГОСТ 1770.

Колбы конические КН -2-100-34 ГОСТ 25336.

Воронки стеклянные для фильтрования ГОСТ 25336.

Бутыли из стекла или полиэтилена с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 500-1000 см<sup>3</sup> для отбора и хранения проб и реактивов.

### 3.3. Реактивы

Аммиак, водный, ГОСТ 3760.

Барбитуровая кислота, ТУ 6-09-512.

Калия гидроокись, ТУ 6-09-50-2322.

Калий двухромовокислый, ГОСТ 4220.

Кислота серная, ГОСТ 4204.

Кислота соляная, ГОСТ 3118.

Натрия гидроокись, ГОСТ 4328.

Натрий хлористый, ГОСТ 4233.

Натрий сернистокислый (сульфит натрия), ГОСТ 195.

Магний хлористый, 6-водный, ГОСТ 4209.

Метилловый оранжевый (индикатор), ГОСТ 10816.

Пиридин, ГОСТ 13647.

Ртуть хлористая, ГОСТ 3203.

Свинец (II) углекислый (карбонат свинца), ГОСТ 10275.

Серебро азотнокислое, ГОСТ 1277.

Хлорамин, ТУ 6-09-11-576.

Цианид калия KCN (**сильный яд!**) МРТУ 6-09-3799 или

роданид калия KCNS, ГОСТ 4139.

Цинк уксуснокислый, 2-водный, ГОСТ 5823.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Все реактивы должны быть квалификации х.ч. или ч.д.а.

#### 4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

#### 5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического и спектрофотометрического анализов, изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами.

#### 6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

температура окружающего воздуха  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ;

атмосферное давление  $(84,0-106,7)$  кПа  $(630-800)$  мм.рт.ст);

относительная влажность  $(80 \pm 5)\%$ ;

напряжение сети  $(220 \pm 10)$  В;

частота переменного тока  $(50 \pm 1)$  Гц.

#### 7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб"<sup>9</sup>.

### 7.1. Подготовка посуды для отбора проб

Бутили для отбора и хранения проб воды обезжиривают раствором СМС, промывают водопроводной водой, обрабатывают хромовой смесью, тщательно промывают водопроводной, затем 3-4 раза дистиллированной водой.

7.2. Пробы воды (объем не менее 100 см<sup>3</sup>) отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

7.3. Определение цианидов необходимо проводить вскоре после отбора проб, поскольку большинство цианидов неустойчиво.

7.4. Если проба не будет проанализирована в день отбора, то ее консервируют добавлением едкого натра или едкого кали (на 1 дм<sup>3</sup> воды ~ 1г NaOH, pH>11). Консервированная проба может храниться не более 2 суток при температуре (3-4)°С.

7.5. Проба воды не должна подвергаться воздействию прямого солнечного света. Для доставки в лабораторию сосуды с пробами улаковывают в тару, обеспечивающую сохранность и предохраняющую от резких перепадов температуры. При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указываются

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

## 8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

### 8.1. Подготовка прибора к работе

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



## 8.2. Приготовление вспомогательных растворов

### 8.2.1. Хлорамин Т, 1%-ный раствор.

1 г хлорамина Т (натриевая соль п-толуолсульфохлорамида тригидрата) растворяют в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

### 8.2.2. Едкий натр, водный раствор.

Растворяют 4 г NaOH в небольшом объеме дистиллированной воды и затем доводят объем до 1 дм<sup>3</sup>.

### 8.2.3. Хлорид ртути (II), приблизительно 7%-ный водный раствор.

Растворяют 35 г хлористой ртути (Осторожно яд!) в 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

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

Растворяют 50 г хлористого магния (6-водного) в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

### 8.2.5. Смешанный реактив.

В мерную колбу емкостью 50 см<sup>3</sup> помещают 3 г барбитуровой кислоты и приливают небольшое количество дистиллированной воды. Затем прибавляют 15 см<sup>3</sup> чистого пиридина (темп. кип. 114-115°C) и смесь взбалтывают до тех пор, пока вся барбитуровая кислота не растворится, добавляют 3 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор должен быть бесцветным.

### 8.2.6. Метиловый оранжевый, 0,05%-ный раствор.

Растворяют 0,05 г натриевой соли метилового оранжевого в 100 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды и после охлаждения фильтруют.

### 8.2.7. Азотнокислое серебро, водный раствор.

3,3975 г азотнокислого серебра растворяют в дважды дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup> до метки водой. Раствор хранят в склянке темного цвета.

Для установления поправки к титру раствора азотнокислого серебра пользуются точным раствором хлористого натрия. В коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 15 см<sup>3</sup> точного раствора хлористого натрия и приливают мензуркой дистиллированную воду до общего объема 50 см<sup>3</sup>.

Прибавляют 0,5 см<sup>3</sup> раствора бихромата калия и титруют раствором азотнокислого серебра до переходной окраски. Определение повторяют, средняя величина берется за результат. Поправка к титру раствора вычисляется по формуле

$$N = 0,02 \frac{a}{b},$$

где: а - количество миллилитров раствора хлористого натрия, применявшегося для определения нормальности раствора азотнокислого серебра;

0,02 - нормальность раствора хлористого натрия;

в - количество миллилитров раствора азотнокислого серебра, затраченное при титровании (после того, как из него вычтут количество миллилитров этого раствора на вызов окрашивания).

#### **8.2.8. Хлористый натрий, точный водный раствор.**

1,1688 г хлористого натрия растворяют в дистиллированной воде, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и доводят до метки водой.

#### **8.2.9. Аммиак, водный раствор.**

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

#### **8.2.10. Раствор бихромата калия с ацетатом цинка.**

В дистиллированной воде растворяют 50 г ацетата цинка и 2,5 г бихромата калия. Объем раствора доводят до 500 см<sup>3</sup> водой.

#### **8.2.11. Соляная кислота, водный раствор.**

8,3 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup>.

#### **8.2.12. Основной стандартный раствор цианида калия. [\*]**

Растворяют 0,2 г КОН и 0,25 г цианида калия в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

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

1 см<sup>3</sup> этого раствора содержит 1 мг CN<sup>-</sup>.

**[\*] Цианид калия может быть заменен роданидом калия в эквивалентном количестве.**

Точный титр основного стандартного раствора устанавливают титрованием раствором нитрата серебра следующим образом:

10 см<sup>3</sup> стандартного раствора помещают в коническую колбу емкостью 100 см<sup>3</sup>, приливают 40 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 0,5 см<sup>3</sup> раствора аммиака (п.8.2.9) и добавляют несколько кристаллов йодистого калия. Содержимое колбы перемешивают и титруют раствором серебра до появления исчезающей мути йодида серебра.

Концентрацию раствора вычисляют по формуле:

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

где V - количество раствора азотнокислого серебра, пошедшее на титрование 10 см<sup>3</sup> раствора KCN<sup>-</sup>, см<sup>3</sup>;

0,02 - нормальность раствора азотнокислого серебра;

26,0 - эквивалентная масса CN<sup>-</sup>.

Титр раствора проверяют каждую неделю, потому что концентрация его постепенно уменьшается.

#### **8.2.13. Рабочий стандартный раствор цианида калия.**

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

#### **8.2.14. Хлористый натрий, водный раствор.**

Растворяют 5,844 г хлорида натрия, высушенного при 105°C в дистиллированной воде и разбавляют в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup> до метки.

#### **8.2.15. Нитрат серебра, водный раствор.**

16,987 г азотнокислого серебра растворяют в дважды дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup> до метки водой. Раствор хранят в склянке темного цвета.

### 8.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки определяемого компонента с концентрациями 0,005 – 0,25 мг/дм<sup>3</sup>. Условия анализа, его проведение должны соответствовать описанным в пунктах 6 и 10.

Состав и количество образцов для построения градуировочного графика приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5%.

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки при анализе цианидов

| № п/п | Содержание цианидов, мкг в 5 см <sup>3</sup> раствора | Объем рабочего стандартного раствора, см <sup>3</sup> | Объем дистиллированной воды, см <sup>3</sup> |
|-------|---|---|--|
| 1     | 0,000   | 0,00  | 5,00   |
| 2     | 0,050   | 0,10  | 4,90   |
| 3     | 0,075   | 0,15  | 4,85   |
| 4     | 0,125   | 0,25  | 4,75   |
| 5     | 0,250   | 0,50  | 4,50   |
| 6     | 0,500   | 1,00  | 4,00   |
| 7     | 1,000   | 2,00  | 3,00   |
| 8     | 1,250   | 2,50  | 2,50   |

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

Строят градуировочный график в координатах оптическая плотность - концентрация цианидов (в мкг в 5 см<sup>3</sup> раствора).

ПНД Ф 14.1:2.56-96 <sup>Ф</sup>Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

#### 8.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

$$| X - C | \leq 1,96\sigma_{R_d},$$

где  $X$  – результат контрольного измерения массовой концентрации цианидов в образце для градуировки, мг/дм<sup>3</sup>;

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации цианидов в образце для градуировки, мг/дм<sup>3</sup>;

$\sigma_{R_d}$  – среднее квадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

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

Значения  $\sigma_R$  приведены в таблице 1.

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

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

## 9. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

9.1. Определению мешает хлорциан, который может находиться в очищенной сточной воде, если вода очищалась хлорной известью или гипохлоритом натрия при  $\text{pH}=9$ . В этих случаях пробу еще до начала отгонки сильно подщелачивают и выдерживают некоторое время в закрытом сосуде.

9.2. В присутствии роданидов определяют сумму цианидов и роданидов, затем определяют содержание роданидов после удаления цианидов отгонкой. Содержание цианидов находят по разности результатов этих определений.

К другим мешающим примесям относятся окислители, восстановители, амины, окрашенные вещества, сульфиды.

9.3. Сульфиды удаляют добавлением порошка карбоната свинца с предварительным подщелачиванием пробы до  $\text{pH}=11$ . Осажденный сульфид свинца отфильтровывают, промывают, смывную воду добавляют к фильтрату и берут аликвотную часть для анализа.

9.4. Окислители удаляют обработкой проб воды 1%-ным раствором сульфата натрия до появления отрицательной реакции на йодкрахмальную бумагу.

9.5. Предварительной отгонкой достигается устранение или уменьшение количества примесей и концентрирование цианидов. В процессе отгонки цианиды переходят в летучую синильную кислоту, которая поглощается едкой щелочью. Возможны два варианта отгонки:

А) с добавлением реактивов, удерживающих все нетоксичные цианиды и превращающих токсичные цианиды в отгоняемую синильную кислоту; В) с добавлением реактивов, разлагающих все цианиды, в том числе и наиболее устойчивые комплексные цианиды, с выделением синильной кислоты. При этом в первом случае определяются только токсичные цианиды, во втором - их общее содержание.

### *А) Перегонка "токсичных" цианидов*

В плоскодонную коническую колбу помещают  $100 \text{ см}^3$  пробы, добавляют 2 капли раствора метилового оранжевого и титруют раствором соляной кислоты (по п.8.2.11) до перехода окраски из желтой в красную. Записывают объем израсходованной на титрование кислоты.

Затем 250 см<sup>3</sup> пробы помещают в перегонную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> (проба должна содержать не более 25 мг/дм<sup>3</sup> всех цианид-ионов, включая циангруппы гексацианферратов, иначе берут меньший объем и разбавляют до 250 см<sup>3</sup> дистиллированной водой), добавляют 10 см<sup>3</sup> смеси бихромата калия и ацетата цинка (если при этом выпадает осадок гидроксида цинка, на него не следует обращать внимание). Приливают раствор соляной кислоты (по п.8.2.11) в объеме, необходимом для нейтрализации пробы (руководствуясь результатом, полученным при титровании 100 см<sup>3</sup> пробы), перемешивают и добавляют избыток соляной кислоты (1 мг-экв). Осадок гидроксида цинка должен раствориться в избытке кислоты и раствор в колбе станет прозрачным. При высоком содержании гексацианферратов может остаться белая или коричневая муть (осадок гексацианферратов цинка), которая иногда выделяется только при последующем нагревании. рН раствора в колбе должен быть в пределах 5,2-5,5. Колбу для отгонки соединяют с обратным холодильником. В поглотительные сосуды наливают по 10 см<sup>3</sup> раствора едкого натра (по п.8.2.2) и собирают установку для перегонки. Перегонку начинают через 5 минут после добавления в перегонную колбу соляной кислоты. В процессе перегонки через всю систему пропускают воздух с такой скоростью, чтобы через жидкость в колбе проходил один пузырек воздуха в 1 с. В течение 30-40 минут перегоняется около 85 см<sup>3</sup> жидкости, после этого нагревание прекращают, но воздух еще некоторое время пропускают через всю систему. Затем поглотительные сосуды отсоединяют и содержимое количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, подводящие трубки промывают дистиллированной водой и промывные воды сливают в ту же колбу, доводя ее объем до метки. 5 см<sup>3</sup> полученного отгона нейтрализует раствором соляной кислоты (по п.8.2.11) и определяют в них цианиды как указано в п. 10.

### ***В) Перегонка всех цианидов***

Перегонку ведут в присутствии солей магния и ртути. В два поглотительных сосуда наливают по 50 см<sup>3</sup> раствора едкого натра (по п.8.2.2). В перегонную колбу помещают несколько стеклянных шариков и наливают 250-500 см<sup>3</sup> пробы, содержащий не более 500 мг CN<sup>-</sup>, или меньший объем, который доводят дистиллированной водой до половины вместимости колбы.

Собирают прибор для перегонки и устанавливают такое разрежение, чтобы через жидкость в колбе проходили один-два пузырька воздуха в 1 с.

Затем вводят в перегонную колбу через воронку 20 см<sup>3</sup> хлорида ртути (по п.8.2.3) и 10 см<sup>3</sup> хлорида магния (по п.8.2.4) воронку ополаскивают небольшим количеством дистиллированной воды и в течение трех минут продувают для перемешивания пробы. Затем медленно вводят через воронку серную кислоту (5 см<sup>3</sup> на каждые 100 см<sup>3</sup> перегоняемой смеси) и снова осторожно промывают воронку дистиллированной водой. После перемешивания жидкости перегонную колбу нагревают и кипятят с обратным холодильником в течение 1 ч. Периодически проверяют скорость пропускания воздуха. Через час нагревание прекращают, но воздух через систему пропускают еще в течение 15 минут для охлаждения. Отсоединяют поглотительные сосуды, промывают подводящие трубки дистиллированной водой и содержимое поглотительных сосудов количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доводя объем жидкости водой до метки (при наличии трудно расщепляемых комплексных цианидов, как, например, комплексного цианида кобальта, вносят в поглотительные сосуды снова вносят по 50 см<sup>3</sup> раствора едкого гона натрия (по п.8.2.2) и продолжают перегонку еще 1 час в некоторых случаях полное разложение комплексного цианида кобальта достигается лишь через 24 часа).

Если проба содержит менее 0,1 мг цианидов в 1 дм<sup>3</sup>, ее не разбавляют и цианиды определяют в растворе, полученном при объединении жидкостей из обоих поглотительных сосудов.

Далее поступают, как описано в п.10.

***При анализе сильно загрязненных органическими веществами сточных вод рекомендуется следующая предварительная обработка пробы.***

Анализируемую воду фильтруют, отбирают 200 см<sup>3</sup> или более фильтрата (в зависимости от предполагаемого содержания CN<sup>-</sup>), прибавляют 5 см<sup>3</sup> раствора хлорида натрия (по п.8.2.14) и 20 см<sup>3</sup> раствора серебра (по п.8.2.15). Если анализируемая вода содержит достаточное количество хлоридов, то хлорид натрия не добавляют, а раствор серебра приливают до полного выпадения в осадок всех анионов, осаждаемых ионами серебра(\*).

Раствор с осадком нагревают до кипения, охлаждают до комнатной температуры и фильтруют. Осадок тщательно промывают водой, к которой добавляют несколько капель раствора нитрата серебра (по п.8.2.15).



Промытый осадок вместе с фильтром помещают в колбу для перегонки, к содержимому колбы приливают 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 5 см<sup>3</sup> серной кислоты (плотн. 1,84 г/см<sup>3</sup>) и далее продолжают, как указано в п.9.5 вариант В.

*(\*) При анализе сильнощелочных вод выпадает чрезмерно большое количество оксида серебра. В этом случае, когда после осаждения хлорида серебра начинается выделение черного осадка оксида серебра, раствор следует слегка подкислить и, добавив несколько капель раствора нитрата серебра, убедиться, что дальнейшее осаждение прекратилось.*

## 10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

### 10.1. Определение цианидов в отсутствии роданидов

В градуированную плоскодонную пробирку вместимостью 10 см<sup>3</sup>, снабженную притертой пробкой, вносят 5 см<sup>3</sup> отгона или первоначальной пробы с содержанием от 0,025 до 1,25 мкг CN<sup>-</sup> (рН раствора может быть в пределах от 2 до 10), прибавляют 0,2 см<sup>3</sup> раствора хлорамина Т (по п.8.2.1), закрывают пробкой, взбалтывают и дают постоять 1 мин. Затем при непрерывном перемешивании добавляют 0,6 см<sup>3</sup> смешанного реактива (по п.8.2.5), закрывают пробкой и дают постоять 8 мин. При более высоком содержании CN<sup>-</sup> пробу предварительно разбавляют.

Измеряют оптическую плотность полученного пурпурного раствора по отношению к раствору холостого опыта, проведенного с 5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, при длине волны  $\lambda=584$  нм в кювете с толщиной слоя жидкости 10 мм. Содержание цианидов в пробе определяют по градуировочному графику.

### 10.2. Определение цианидов в присутствии роданидов

В две градуировочные пробирки наливают по 5 см<sup>3</sup> исследуемой воды. Одну из них, в которой определяют сумму цианидов и роданидов, обрабатывают так, как указано в п.10.1.

Пробу в другой пробирке подкисляют раствором соляной кислоты (по п.8.2.11), предварительно определив необходимое количество кислоты титрованием пробы 0,1 н. HCl по метиловому оранжевому, добавляя избыток кислоты (1 каплю). Пробирку с подкисленной пробой помещают в кипящую воду на 30 минут для удаления цианидов.

Роданиды в этих условиях остаются в растворе. Пробу в пробирке охлаждают, доводят ее объем дистиллированной водой до 5 см<sup>3</sup> и проводят определение, как указано в п.10.1. Для определения роданидов пользуются тем же градуировочным графиком, что и для цианидов, при этом нет необходимости пересчета CN<sup>-</sup> → CNS<sup>-</sup>. Содержание цианидов в пробе рассчитывают по разности между результатами определения, полученными в 1-ой и 2-ой пробирках.

## 11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание цианидов  $X$  (мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C}{V} * 1000,$$

где  $C$  - концентрация цианидов, найденная по графику, мг,  
 $V$  - объем, взятый для анализа (см<sup>3</sup>).

За результат анализа  $X_{cp}$  принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r \cdot (X_1 + X_2)/200 \quad (1)$$

где  $r$  - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значения предела повторяемости при вероятности  $P=0,95$

| Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup> | Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, % |
|--|--|
| от 0,005 до 0,025 вкл.                 | 39   |
| св. 0,025 до 0,05 вкл.                 | 25   |
| св. 0,05 до 0,25 вкл.                  | 17   |

ПНД Ф 14.1:2.56-96 <sup>6</sup>Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

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, мг/дм <sup>3</sup> | Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % |
|--|--|
| от 0,005 до 0,025 вкл.                 | 48   |
| св. 0,025 до 0,05 вкл.                 | 34   |
| св. 0,05 до 0,25 вкл.                  | 28   |

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

## 12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

12.1. Результат анализа  $X_{cp}$  в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:  $X_{cp} \pm \Delta$ ,  $P=0,95$ ,

где  $\Delta$  - показатель точности методики.

Значение  $\Delta$  рассчитывают по формуле:  $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_{cp}$ .

Значение  $\delta$  приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:  $X_{cp} \pm \Delta_n$ ,  $P=0,95$ , при условии  $\Delta_n < \Delta$ ,

где  $X_{cp}$  – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

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

*Примечание.* При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;
- способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12.2. В том случае, если массовая концентрация цианидов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация цианидов соответствовала регламентированному диапазону.

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

где  $\pm \Delta'$  – значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину погрешности взятия аликвоты.

12.3. Если массовая концентрация цианидов в анализируемой пробе ниже минимально определяемой по методике концентрации, то допускается концентрирование. В этом случае одновременно с анализируемой пробой ведут анализ аттестованного раствора с содержанием цианидов соответствующим содержанию их в исходной рабочей пробе. Результат анализа исходной рабочей пробы признают удовлетворительным, если выполняется следующее условие:

$$|X - C| < K,$$

где  $X$  - результат контрольного измерения массовой концентрации цианидов в образце для контроля (стандартном растворе);

$C$  - аттестованное значение массовой концентрации цианидов в образце для контроля (стандартном растворе);

$K$  – норматив оперативного контроля процедуры анализа.

$K = \Delta''$

$\Delta''$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину концентрирования пробы.

### **13. 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 внутрिलाбораторной прецизионности, погрешности).

#### **13.1. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок**

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

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = \left| X'_{cp} - X_{cp} - C_d \right|$$

где  $X'_ф$  – результат анализа массовой концентрации цианидов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11.

$X_ф$  – результат анализа массовой концентрации цианидов в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

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

где  $\Delta_{л, X'_{ф}}$ ,  $\Delta_{л, X_{ф}}$  – значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации цианидов 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:

$$K_{к} \leq K \quad (2)$$

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

### 13.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = | C_{cp} - C |$$

где  $C_{cp}$  – результат анализа массовой концентрации цианидов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11;

$C$  – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_n,$$

где  $\pm \Delta_n$  – 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:  $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (3)$$

При невыполнении условия (3) контрольную процедуру повторяют.

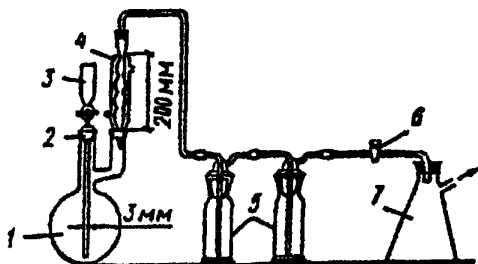
При повторном невыполнении условия (3) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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



## Приложение 1(обязательное)

Прибор для отгонки цианидов состоит из перегонной колбы Клайзе-на вместимостью от 500 до 1000 см<sup>3</sup> со шлифом, притертой насадкой с воронкой и капилляром (внутреннее сечение 3 мм), доходящим до дна колбы, обратного холодильника со шлифом длиной 200 мм, двух поглотительных сосудов вместимостью 100 см<sup>3</sup> (промывалки) и колбы Бунзена, соединенной с вакуум-насосом.



к вакуум-наосу

Прибор для перегонки цианидов.

1 - колба, V = 500 мл; 2 - пробка; 3 - капельная воронка с краном; 4 - холодильник; 5 - поглотительные сосуды, V = 100—150 мл; 6 - винтовой зажим; 7 - колба Бунзена, V = 500 мл.

# ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

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

620219, Екатеринбург,  
ГСП-424,  
ул. Красноармейская, 4, яб. 224

Факс: (3432) 502-117  
Телефон: (3432) 502-295  
E-mail: [paneev@nizhim.ru](mailto:paneev@nizhim.ru)

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

Dept. 224, 4, Krasnoarmyskaya Str.,  
620219, GSP-424, Ekaterinburg,  
Russia

Факс: (3432) 502-117  
Phone: (3432) 502-295  
E-mail: [paneev@nizhim.ru](mailto:paneev@nizhim.ru)

## СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.030 / 2004 CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации нитридов в природных и сточных водах фотометрическим методом с гидридом и борбуровой кислотой*,

разработанная ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва),

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, мг/дм <sup>3</sup> | Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, % | Показатель повторяемости (относительное средноквадратическое отклонение повторяемости), σ <sub>p</sub> , % | Показатель воспроизводимости (относительное средноквадратическое отклонение воспроизводимости), σ <sub>R</sub> , % |
|--|---|--|--|
| от 0.005 до 0.025 вкл.                 | 45  | 14   | 17   |
| св. 0.025 до 0.05 вкл.                 | 29  | 9  | 12   |
| св. 0.05 до 0.25 вкл.                  | 25  | 6  | 10   |

### 2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

| Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup> | Предел повторяемости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, % | Предел воспроизводимости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % |
|--|---|---|
| от 0.005 до 0.025 вкл.                 | 39  | 48  |
| св. 0.025 до 0.05 вкл.                 | 25  | 34  |
| св. 0.05 до 0.25 вкл.                  | 17  | 28  |

### 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 средноквадратического отклонения повторяемости, средноквадратического 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: 02.03.2004

Зам. директора по научной работе

И.В.Добровинский

