



КонсультантПлюс
надежная правовая поддержка

"Массовая концентрация ксантогенатов в водах. Методика выполнения измерений экстракционно-фотометрическим методом. РД 52.24.390-2009"
(утв. Росгидрометом 29.07.2009)

Документ предоставлен **КонсультантПлюс**

www.consultant.ru

Дата сохранения: 17.02.2015

Утвержден
Заместителем Руководителя
Росгидромета
29 июля 2009 года

Дата введения -
1 июля 2009 года

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КСАНТОГЕНАТОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

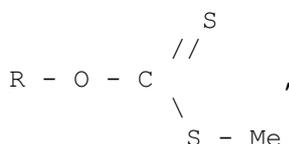
РД 52.24.390-2009

Предисловие

1. Разработан Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ) Росгидромета.
2. Разработчики Л.В. Боева, канд. хим. наук, Е.Л. Селютина.
3. Согласован с ГУ "НПО "Тайфун" 08.05.09 и УМЗА Росгидромета 29.07.09.
4. Утвержден Заместителем Руководителя Росгидромета 29.07.09.
5. Аттестован ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации методики выполнения измерений N 42.24-2008 от 15.12.2008.
6. Зарегистрирован ЦМТР ГУ "НПО "Тайфун" за номером РД 52.24.390-2009 от 17.08.09.
7. Взамен РД 52.24.390-95 "Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации ксантогенатов в водах экстракционно-фотометрическим методом".

Введение

Ксантогенаты - соли ксантогеновых кислот с общей формулой:



где R - алкильный радикал.

Ксантогеновые кислоты представляют собой эфиры дитиоугольной кислоты и различных спиртов: этилового, пропилового, бутилового и др.

Ксантогенаты поступают в природные воды со сточными водами обогатительных фабрик и комбинатов, где они применяются в качестве коллекторов при флотации руд, а также предприятий, производящих каучук, пестициды, различные изделия из вискозы.

Концентрации ксантогенатов в загрязненных природных водах могут колебаться от тысячных до десятых долей миллиграмма в кубическом дециметре. При повышении содержания ксантогенатов ухудшаются органолептические свойства воды, что выражается в появлении неприятного запаха и вкуса. Способность ксантогенатов окисляться нарушает газовый режим водоема, увеличивая биохимическое потребление кислорода, ухудшает санитарное состояние водоема.

Установлено, что ксантогенаты оказывают вредное воздействие на живые организмы, но их токсическое действие проявляется при значительно более высоких концентрациях, чем влияние на органолептические свойства воды. ПДК ксантогенатов зависит от алкильного радикала. ПДК бутилксантогената в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,001 мг/куб. дм, в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения - 0,03 мг/куб. дм.

1. Область применения

1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее -

методика) массовой концентрации ксантогенатов в природных и очищенных сточных водах в диапазоне от 0,015 до 0,200 мг/куб. дм в пересчете на бутилксантогенат калия экстракционно-фотометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией ксантогенатов, превышающей 0,200 мг/куб. дм, допускается выполнение измерений после разбавления пробы бидистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация ксантогенатов в разбавленной пробе находилась в пределах указанного выше диапазона измеряемых концентраций.

1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2. Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

- ГОСТ 12.1.005-88. ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
- ГОСТ 12.1.007-76. ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности
- ГОСТ 17.1.5.04-81. Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия
- ГОСТ 17.1.5.05-85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков
- ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике
- ГОСТ Р 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб
- МИ 2881-2004. Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы, приведены в [разделах 4, А.3, А.4, В.3](#)

3. Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

ДИАПАЗОН ИЗМЕРЕНИЙ, ЗНАЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ ПРИ ПРИНЯТОЙ ВЕРОЯТНОСТИ P = 0,95

Диапазон измерений массовой концентрации ксантогенатов, X, мг/куб. дм	Показатель повторяемости (средне-квадратическое отклонение повторяемости) сигма , r мг/куб. дм	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) сигма , R мг/куб. дм	Показатель правильности (границы систематической погрешности) +/- ДЕЛЬТА , c мг/куб. дм	Показатель точности (границы погрешности) +/- ДЕЛЬТА, мг/куб. дм
От 0,015 до 0,200 включ.	$0,002 + 0,030 \times X$	$0,003 + 0,041 \times X$	0,006	$0,008 + 0,074 \times X$

При выполнении измерений ксантогенатов в пробах с массовой концентрацией свыше 0,200 мг/куб. дм после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины ДЕЛЬТА x эта, где ДЕЛЬТА - погрешность измерения концентрации ксантогенатов в разбавленной пробе; эта - степень разбавления.

Предел обнаружения ксантогенатов составляет 0,01 мг/куб. дм.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1. Спектрофотометр любого типа, позволяющий проводить измерения в УФ-области спектра (СФ-46, СФ-56 и др.).

4.1.2. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по [ГОСТ 24104-2001](#).

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

4.1.4. рН-метр или иономер любого типа (рН-150, И-500, Экотест-2000, Анион-410 и др.) с измерительным стеклянным и хлорсеребряным вспомогательным электродами.

4.1.5. Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 куб. см - 2 шт., 200 куб. см - 2 шт., 500 куб. см - 6 шт.

4.1.6. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 куб. см - 3 шт., 2 куб. см - 1 шт., 5 куб. см - 3 шт., 10 куб. см - 2 шт.

4.1.7. Пипетка с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 куб. см - 1 шт.

4.1.8. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 куб. см - 2 шт., 100 куб. см - 2 шт., 250 куб. см - 2 шт., 500 куб. см - 2 шт.

4.1.9. Воронки делительные ВД исполнения 1, ХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 куб. см - 4 шт., 500 куб. см - 4 шт.

4.1.10. Стаканы химические по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 куб. см - 1 шт., 250 куб. см - 2 шт., 600 куб. см - 1 шт.

4.1.11. Пробирки градуированные исполнения 1 (центрифужные) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 куб. см - 10 шт.

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

4.1.13. Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром: 56 мм - 1 шт., 100 мм - 2 шт.

4.1.14. Палочки стеклянные - 2 шт.

4.1.15. Флаконы аптечные с навинчивающимися пробками и плотным полиэтиленовым вкладышем для хранения экстрактов вместимостью 10 - 25 куб. см.

4.1.16. Посуда стеклянная для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 куб. дм.

4.1.17. Флаконы полиэтиленовые (полипропиленовые) для хранения растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 куб. дм.

4.1.18. Шпатель по ГОСТ 9147-80.

4.1.19. Центрифуга настольная типа ОПн-ЗУхл4.2 по ТУ 5.375-4260-75.

4.1.20. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.21. Холодильник бытовой.

Примечание - Допускается использование других типов средств измерений, посуды и оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2. Реактивы и материалы

4.2.1. Калия бутилксантогенат по ТУ 6-09-833-76, ч.

4.2.2. Натрий уксуснокислый 3-водный (ацетат натрия) по ГОСТ 199-78, ч.д.а.

4.2.3. Никель сернокислый 7-водный (сульфат никеля) по ГОСТ 4465-74, ч.д.а.

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

4.2.5. Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, х.ч. или ч.д.а.

4.2.6. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

4.2.7. Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, х.ч.

4.2.8. Толуол по ГОСТ 5789-78, ч.д.а.

4.2.9. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.10. Вода бидистиллированная.

4.2.11. Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" по ТУ 6-09-1678-86.

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

Примечание - Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

4.3. Дополнительное оборудование и реактивы

для перекристаллизации бутилксантогената калия

- 4.3.1. Термометр по ГОСТ 29224-91 с диапазоном измеряемых температур до 100 °С и ценой деления не более 1 °С.
- 4.3.2. Колба коническая Кн по ГОСТ 25336-82 вместимостью 500 куб. см - 1 шт.
- 4.3.3. Установка из термически стойкого стекла (ТС) для перегонки растворителей (колба круглодонная К-1 с взаимозаменяемым конусом 29/32 вместимостью 1 куб. дм, елочный дефлегматор длиной не менее 250 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка Н1-19/26-14/23-14/23, холодильник с прямой трубкой ХПТ-1 с взаимозаменяемыми конусами 14/23, алонж АИ-14/23) по ГОСТ 25336-82.
- 4.3.4. Холодильник ХПТ исполнения 2 с взаимозаменяемым конусом 29/32 по ГОСТ 25336-82 - 1 шт.
- 4.3.5. Колба с тубусом (Бунзена) по ГОСТ 25336-82 вместимостью 500 куб. см - 1 шт.
- 4.3.6. Воронка Бюхнера по ГОСТ 9147-80 - 1 шт.
- 4.3.7. Воронка фильтрующая ВФ без шлифа с пористой пластиной (пор 100 - 160 мкм) по ГОСТ 25336-82 - 1 шт.
- 4.3.8. Вакуум-эксикатор по ГОСТ 25336-82 - 1 шт.
- 4.3.9. Насос вакуумный любого типа.
- 4.3.10. Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.
- 4.3.11. Баня водяная.
- 4.3.12. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87.
- 4.3.13. Этилацетат по ГОСТ 22300-76, ч.д.а.
- 4.3.14. Ацетон по ТУ 6-09-3513-86, ос.ч., или по ГОСТ 2603-79, ч.д.а, перегнанный.
- 4.3.15. Диэтиловый эфир (для наркоза).
- 4.3.16. Кальций оксид по ГОСТ 8677-76, ч.д.а.
- 4.3.17. Кальция хлорид обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч.

5. Метод измерений

Определение ксантогенатов основано на извлечении их из воды толуолом в виде ксантогената никеля с последующей реэкстракцией аммиаком в виде свободного ксантогенат-иона. Концентрацию ксантогенатов в аммиачном реэкстракте определяют измерением оптической плотности на спектрофотометре при длине волны 301 нм. Идентификацию реэкстрагированного ксантогената производят по наличию максимума поглощения при длине волны 301 нм по отношению к поглощению при длине волны 290 и 310 нм.

6. Требования безопасности, охраны окружающей среды

- 6.1. При выполнении измерений массовой концентрации ксантогенатов в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.
- 6.2. По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3, 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.
- 6.3. Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с [ГОСТ 12.1.005](#).
- 6.4. Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.
- 6.5. Сливы толуола запрещается выливать в канализацию. Их собирают в специальную тару и утилизируют в соответствии с действующими правилами или регенерируют.

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессионального образования, но имеющие стаж работы в лаборатории не менее года и освоившие методику.

8. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:
- температура окружающего воздуха (22 +/- 5) °С;

- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80% при температуре 25 °С;
- напряжение в сети (220 +/- 10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50 +/- 1) Гц.

9. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации ксантогенатов производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и [ГОСТ Р 51592](#). Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы отбирают в склянки вместимостью не менее 0,5 куб. дм с притертыми или завинчивающимися пробками с плотными полиэтиленовыми вкладышами так, чтобы в склянке не оставался воздух. Ксантогенаты являются неустойчивыми соединениями, поэтому анализ проб должен быть выполнен не позднее 3 ч с момента отбора. В течение 2 суток пробы можно хранить в герметично закрытых склянках в холодильнике при 2 - 4 °С.

Более длительное хранение проб (до 10 дней) возможно в виде толуольных экстрактов во флаконах с завинчивающимися пробками с плотным полиэтиленовым вкладышем вместимостью не более 25 куб. см. Хранить экстракты следует в темноте.

10. Подготовка к выполнению измерений

10.1. Приготовление растворов и реактивов

10.1.1. Раствор сульфата никеля, 0,04 моль/куб. дм

Растворяют 2,25 г сульфата никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 200 куб. см

бидистиллированной воды. Раствор устойчив.

10.1.2. Раствор ацетата натрия, 1 моль/куб. дм

Растворяют 27,2 г ацетата натрия $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в бидистиллированной

воде в мерной колбе вместимостью 200 куб. см, доводят до метки и перемешивают. Хранят раствор в полиэтиленовой посуде.

10.1.3. Раствор уксусной кислоты, 1 моль/куб. дм

Отбирают с помощью цилиндра вместимостью 25 куб. см 12 куб. см уксусной кислоты, помещают в мерную колбу вместимостью 200 куб. см и доводят до метки бидистиллированной водой.

10.1.4. Ацетатный буферный раствор, pH 5,2 +/- 0,1

В мерную колбу вместимостью 500 куб. см помещают 21 куб. см раствора уксусной кислоты с концентрацией 1 моль/куб. дм цилиндром вместимостью 25 куб. см и 79 куб. см раствора ацетата натрия с концентрацией 1 моль/куб. дм цилиндром вместимостью 100 куб. см, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Корректируют pH буферного раствора с помощью pH-метра. Хранят раствор не более месяца.

10.1.5. Раствор аммиака (1:1)

К 250 куб. см концентрированного раствора аммиака добавляют 250 куб. см бидистиллированной воды и перемешивают. Хранят раствор в полиэтиленовой посуде.

10.1.6. Раствор соляной кислоты, 0,1 моль/куб. дм

Растворяют 0,83 куб. см соляной кислоты в 100 куб. см бидистиллированной воды. Раствор устойчив.

10.1.7. Раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/куб. дм

Растворяют 0,4 г гидроксида натрия в 100 куб. см бидистиллированной воды. Хранят раствор в полиэтиленовой посуде.

10.2. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления, готовят из бутилксантогената калия в соответствии с [Приложением А](#).

Для приготовления аттестованных растворов допускается использовать без перекристаллизации бутилксантогенат калия, имеющий светло-желтую окраску. При потемнении препарата его следует перекристаллизовать (см. [Приложение Б](#)).

10.3. Установление градуировочной зависимости

10.3.1. Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 500 куб. см приливают примерно 2/3 объема бидистиллированной воды, затем последовательно градуированной пипеткой вместимостью 5 куб. см добавляют 0,75; 1,50; 2,25; 3,0; 4,0 и 5,0 куб. см градуировочного раствора с массовой концентрацией бутилксантогената калия 0,0200 мг/куб. см, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация бутилксантогената в полученных градуировочных образцах будет равна соответственно: 0,030; 0,060; 0,090; 0,120; 0,160; 0,200 мг/куб. см.

10.3.2. Отмеряют цилиндром 400 куб. см каждого градуировочного образца, переносят его в делительную воронку вместимостью 500 куб. см и далее проводят обработку образцов и измерение оптической плотности, как описано в [разделе 11](#). Одновременно выполняют холостой опыт, используя 400 куб. см бидистиллированной воды. Измеряют оптическую плотность реэстракта при длине волны 290, 301 и 310 нм в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. Раствором сравнения служит аммиак (1:1). Рассчитывают оптическую плотность каждого образца как разность значения оптической плотности, измеренной при длине волны 301 нм, и среднего арифметического значения оптических плотностей, измеренных при длинах волн 290 и 310 нм.

Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности растворов, содержащих ксантогенаты. Градуировочную зависимость оптической плотности от концентрации ксантогенатов в образцах рассчитывают методом наименьших квадратов.

10.3.3. Градуировочную зависимость устанавливают при замене измерительного прибора, но не реже одного раза в год.

10.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.4.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед выполнением измерений массовой концентрации ксантогенатов. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по [10.3](#) (не менее 3 образцов).

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующих условий:

$$|X - C| \leq \frac{\sigma}{R}, \quad (1)$$

где:

X - результат контрольного измерения массовой концентрации ксантогенатов в образце, мг/куб. см;

C - приписанное значение массовой концентрации ксантогенатов в образце, мг/куб. см;

σ - показатель воспроизводимости для концентрации C, мг/куб. см

(см. [таблицу 1](#)).

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерения с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять [условию \(1\)](#), устанавливают новую градуировочную зависимость.

10.4.2. При выполнении [условия \(1\)](#) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации ксантогенатов в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

11. Выполнение измерений

11.1. Отмеряют 400 куб. см анализируемой воды с помощью мерного цилиндра вместимостью 500 куб. см и помещают ее в делительную воронку вместимостью 500 куб. см. Если в пробе визуально заметно присутствие взвешенных веществ, ее предварительно фильтруют через складчатый бумажный фильтр "белая лента". Проверяют pH пробы универсальной индикаторной бумагой. Вода должна иметь pH 6,0 - 8,6, в противном случае пробу нейтрализуют раствором соляной кислоты или гидроксида натрия

с концентрацией 0,1 моль/куб. дм. К пробе добавляют 25 куб. см ацетатного буферного раствора, 5 куб. см раствора сульфата никеля и 6 куб. см толуола. (При анализе вод, образующих обильную и не расслаивающуюся долгое время эмульсию, которая затрудняет отделение экстракта, допускается увеличить объем толуола до 8 - 10 куб. см). Содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин.

Через 10 мин. водный слой сливают как можно полнее, а органический экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 50 куб. см, приливают пипеткой 6 куб. см раствора аммиака (1:1) и реэкстрагируют ксантогенат в течение 1 мин. После расслоения фаз (через 4 - 5 мин.) реэкстракт сливают в центрифужную пробирку и центрифугируют при 1500 об./мин. в течение 2 мин. С помощью пипетки переносят аммиачный реэкстракт в кварцевую кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см и измеряют оптическую плотность реэкстракта на спектрофотометре при длинах волн 290, 301 и 310 нм относительно раствора аммиака (1:1).

11.2. Подготовку спектрофотометра к работе и проведение измерений осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации конкретного прибора.

Наличие максимума поглощения при длине волны 301 нм указывает на присутствие ксантогенатов. Отсутствие максимума поглощения при длине волны 301 нм по отношению к поглощению при длинах волн 290 и 310 нм указывает на отсутствие ксантогенатов в количествах, измеряемых с помощью данной методики.

11.3. Холостой опыт выполняют аналогично, используя 400 куб. см дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

При концентрации ксантогенатов более 0,200 мг/куб. дм отбирают меньшую аликвоту воды и доводят ее до объема 400 куб. см бидистиллированной водой. Объем аликвоты выбирают таким образом, чтобы концентрация ксантогенатов в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 0,100 до 0,200 мг/куб. дм.

12. Вычисление результатов измерений

12.1. Массовую концентрацию ксантогенатов в анализируемой воде X , мг/куб. дм, в пересчете на бутилксантогенат калия находят по градуировочной зависимости, используя оптическую плотность реэкстракта A_x , измеренную при длине волны 301 нм (A_{301}) по отношению к среднему значению оптических плотностей, измеренных при длинах волн 290 и 310 нм (A_{290} и A_{310} соответственно):

$$A_x = A_{301} - \frac{A_{290} + A_{310}}{2} \quad (2)$$

При анализе разбавленной пробы концентрацию ксантогенатов X , мг/куб. дм, рассчитывают по формуле:

$$X = X_{\Gamma} \times \frac{400}{V} \quad (3)$$

где:

X_{Γ} - массовая концентрация ксантогенатов, найденная по градуировочной зависимости, мг/куб. дм;

V - объем пробы воды, взятый для анализа, куб. см.

12.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$X \pm \text{ДЕЛЬТА}, \text{ мг/куб. дм } (P = 0,95), \quad (4)$$

где +/- ДЕЛЬТА - границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой

концентрации ксантогенатов, мг/куб. дм (см. [таблицу 1](#)).

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

12.3. Допустимо представлять результат в виде:

$$X \pm \underset{\text{л}}{\text{ДЕЛЬТА}} \quad (P = 0,95) \quad \text{при условии} \quad \underset{\text{л}}{\text{ДЕЛЬТА}} < \underset{\text{л}}{\text{ДЕЛЬТА}}, \quad (5)$$

где $\pm \underset{\text{л}}{\text{ДЕЛЬТА}}$ - границы характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/куб. дм.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\underset{\text{л}}{\text{ДЕЛЬТА}} = 0,84 \times \underset{\text{л}}{\text{ДЕЛЬТА}}$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12.4. Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1. Общие положения

13.1.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

13.1.2. Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1. Контроль повторяемости результатов измерений осуществляют периодически для серии из 10 - 15 рабочих проб. Для этого отобранную пробу воды делят на две части и выполняют измерение в соответствии с [разделом 11](#).

13.2.2. Результат контрольной процедуры r , мг/куб. дм, рассчитывают по формуле:

$$r = |X_1 - X_2|, \quad (6)$$

где X_1, X_2 - результаты измерений массовой концентрации ксантогенатов в пробе, мг/куб. дм.

13.2.3. Предел повторяемости r_p , мг/куб. дм, рассчитывают по формуле:

$$r_p = 2,77 \times \underset{\text{г}}{\text{сигма}}, \quad (7)$$

где $\underset{\text{г}}{\text{сигма}}$ - показатель повторяемости методики, мг/куб. дм ([таблица 1](#)).

13.2.4. Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию:

$$r_{\text{к}} \leq r_{\text{п}} \quad (8)$$

13.2.5. При несоблюдении условия (8) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля, равным $3,6 \times \sigma$. В случае повторного превышения предела повторяемости поступают в соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13.3. Алгоритм оперативного контроля погрешности измерений с использованием образцов для контроля

13.3.1. В качестве образцов для контроля используют аттестованные растворы ксантогенатов, методика приготовления которых приведена в Приложении В. Для выполнения оперативного контроля следует выбирать образцы, в которых массовая концентрация ксантогенатов наиболее близка к концентрации ксантогенатов в анализируемых пробах воды.

13.3.2. Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $K_{\text{к}}$ с нормативом контроля K .

13.3.3. Результат контрольной процедуры $K_{\text{к}}$, мг/куб. дм, рассчитывают по формуле:

$$K_{\text{к}} = X_{\text{к}} - C_{\text{к}} \quad (9)$$

где:

$X_{\text{к}}$ - результат контрольного измерения аттестованной характеристики образца для контроля, мг/куб. дм;

$C_{\text{к}}$ - значение аттестованной характеристики образца для контроля, мг/куб. дм.

13.3.4. Норматив контроля K , мг/куб. дм, рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_{\text{л}} \quad (10)$$

где $\Delta_{\text{л}}$ - характеристика лабораторной погрешности результатов измерений, соответствующая значению аттестованной характеристики образца для контроля, мг/куб. дм.

Примечание - Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формуле $\Delta_{\text{л}} = 0,84 \times \Delta_{\text{л}}$.

13.3.5. Результат контрольной процедуры сравнивают с нормативом контроля.

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_{\text{к}}| \leq K \quad (11)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

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

$$R = 2,77 \times \sigma_R \quad (12)$$

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

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

Приложение А
(обязательное)

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ АТТЕСТОВАННЫХ РАСТВОРОВ БУТИЛКСАНТОГЕНАТА КАЛИЯ AP1-KS И AP2-KS ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ГРАДУИРОВОЧНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИБОРОВ И КОНТРОЛЯ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КСАНТОГЕНАТОВ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов бутилксантогената калия, предназначенных для установления градуировочных зависимостей и контроля погрешности результатов измерений массовой концентрации ксантогенатов в природных и очищенных сточных водах экстракционно-фотометрическим методом.

А.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А.1.

Таблица А.1

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АТТЕСТОВАННЫХ РАСТВОРОВ БУТИЛКСАНТОГЕНАТА КАЛИЯ

Наименование характеристики	Значение метрологических характеристик для аттестованного раствора	
	AP1-Ks	AP2-Ks
Аттестованное значение массовой концентрации бутилксантогената калия, мг/куб. см	1,000	0,0200
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации бутилксантогената калия ($P = 0,95$), мг/куб. см	0,020	0,0005

- А.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы
- А.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.
- А.3.2. Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 куб. см - 2 шт.
- А.3.3. Пипетка градуированная 2 класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью 2 куб. см - 1 шт.
- А.3.4. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.
- А.3.5. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.
- А.3.6. Палочка стеклянная.
- А.3.7. Шпатель.
- А.3.8. Флакон темного стекла для хранения аттестованного раствора вместимостью 100 куб. см.
- А.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1. Калия бутилксантогенат по ТУ 6-09-833-76, ч., с содержанием основного вещества не менее 98%.

А.4.2. Вода бидистиллированная.

А.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

А.5.1. Приготовление аттестованного раствора AP1-Ks.

Взвешивают 0,1000 г бутилксантогената калия с точностью до четвертого знака после запятой, растворяют навеску в бидистиллированной воде, количественно переносят ее в мерную колбу вместимостью 100 куб. см, доводят бидистиллированной водой до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию бутилксантогената калия 1,000 мг/куб. см.

А.5.2. Приготовление аттестованного раствора AP2-K.S.

Градуированной пипеткой вместимостью 2 куб. см отбирают 2,00 куб. см раствора AP1-Ks, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 куб. см, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию бутилксантогената калия 0,0200 мг/куб. см.

А.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

А.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации бутилксантогената калия в растворе AP1-Ks C_1 мг/куб. см, рассчитывают по формуле:

$$C_1 = \frac{m \times 1000}{V}, \quad (A.1)$$

где:

m - масса навески бутилксантогената калия, г;

V - вместимость мерной колбы, куб. см.

А.6.2. Аттестованное значение массовой концентрации бутилксантогената калия в растворе AP2-Ks C_2 , мг/куб. см, рассчитывают по формуле:

$$C_2 = \frac{C_1 \times V_1}{V_2}, \quad (A.2)$$

где V₁ - объем раствора AP1-Ks, куб. см.

А.6.3. Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-Ks ДЕЛЬТА₁, мг/куб. см, выполняют по формуле:

$$\frac{\Delta C_1}{C_1} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta V_1}{V_1}$$

$$\Delta_1 = C_1 \times \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{A.3})$$

где:

Δ_{μ} - предельное значение возможного отклонения массовой доли

основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ - массовая доля основного вещества (бутилксантогената калия) в реактиве, приписанная реактиву квалификации ч., %;

Δ_m - предельная погрешность взвешивания, г;

Δ_V - предельное значение отклонения вместимости мерной колбы от

номинального значения, куб. см.

Погрешность приготовления аттестованного раствора AP1-Ks равна:

$$\Delta_1 = 1,00 \times \sqrt{\left(\frac{2,0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,100}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,0200 \text{ мг/куб. см.}$$

А.6.4. Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-Ks Δ_2 , мг/куб. см, выполняют по формуле:

$$\Delta_2 = C_2 \times \sqrt{\left(\frac{\Delta_{C_1}}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{A.4})$$

где Δ_V - предельное значение возможного отклонения объема

раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, куб. см.

Погрешность приготовления аттестованного раствора AP2-Ks равна:

$$\Delta_2 = 0,0200 \times \sqrt{\left(\frac{0,020}{1,00}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,0005 \text{ мг/куб. см.}$$

А.7. Требования безопасности

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

А.8. Требования к квалификации операторов

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

А.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации бутилксантогената калия в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.10. Условия хранения

Аттестованный раствор AP1-Ks следует хранить в течение суток в темной, плотно закрытой склянке при комнатной температуре или 3 сут. в холодильнике. Аттестованный раствор AP2-Ks используют в течение рабочего дня.

Приложение Б
(справочное)

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БУТИЛКСАНТОГЕНАТА КАЛИЯ

Б.1. Абсолютирование этилового спирта

Для получения абсолютного спирта в круглодонную колбу вместимостью 1,0 куб. дм помещают 0,5 куб. дм этилового спирта, добавляют 125 г свежепрокаленного и охлажденного в эксикаторе оксида кальция, закрывают колбу пробкой с хлоркальциевой трубкой и оставляют на два дня, время от времени перемешивая. Затем кипятят на водяной бане с обратным холодильником от 30 до 40 мин. для удаления альдегидов, после чего перегоняют с применением дефлегматора. Абсолютный этиловый спирт хранят в склянке с притертой пробкой. Выход абсолютного этилового спирта около 350 куб. см.

Б.2. Перекристаллизация бутилксантогената калия

В сухую коническую колбу вместимостью 500 куб. см помещают 250 - 300 куб. см абсолютного этилового спирта и при нагревании на водяной бане (от 30 °С до 35 °С) постепенно при перемешивании прибавляют бутилксантогенат калия до получения насыщенного раствора. Раствор фильтруют через воронку Бюхнера с бумажным фильтром "белая лента". В фильтрат, охлаждаемый льдом, постепенно приливают этилацетат для осаждения бутилксантогената калия. Осадок отфильтровывают на воронке с пористым фильтром. Бутилксантогенат калия на фильтре растворяют в 100 куб. см ацетона и добавляют 100 куб. см толуола. Выпавший осадок вновь отфильтровывают, промывают диэтиловым эфиром и сушат в вакуумном эксикаторе. Хранят очищенный перекристаллизацией бутилксантогенат калия в склянке с притертой пробкой в эксикаторе над хлоридом кальция.

Содержание основного вещества в полученном препарате должно быть не менее 99%.

Приложение В
(обязательное)

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ КСАНТОГЕНАТОВ В ВОДАХ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления образцов для контроля (ОК) на основе бутилксантогената калия, предназначенных для контроля погрешности результатов измерений массовой концентрации ксантогенатов в природных и очищенных сточных водах экстракционно-фотометрическим методом.

В.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики ОК приведены в таблице В.1.

Таблица В.1

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОК

Наименование характеристики	Значение метрологической характеристики для ОК			
	N 1	N 2	N 3	N 4

Аттестованное значение массовой концентрации бутилксантогената калия, мг/куб. дм	0,0200	0,0400	0,1000	0,2000
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации бутилксантогената калия (P = 0,95), мг/куб. дм	0,0006	0,0013	0,0032	0,0051

В.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.3.1. Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 куб. см - 4 шт.

В.3.2. Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 куб. см - 1 шт.; 5 куб. см - 1 шт.

В.3.3. Пипетка с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 куб. см - 1 шт.

В.3.4. Аттестованный раствор AP2-Ks с массовой концентрацией бутилксантогената калия (0,0200 +/- 0,0005) мг/куб. см (см. Приложение А).

В.3.5. Вода бидистиллированная.

В.4. Процедура приготовления ОК

В.4.1. Приготовление ОК N 1

В мерную колбу вместимостью 500 куб. см при помощи градуированной пипетки вместимостью 1 куб. см приливают 0,50 куб. см аттестованного раствора бутилксантогената калия с массовой концентрацией 0,0200 мг/куб. см. Объем раствора доводят до метки на колбе бидистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию бутилксантогената калия 0,0200 мг/куб. дм.

8.4.2. Приготовление ОК N 2

В мерную колбу вместимостью 500 куб. см при помощи градуированной пипетки вместимостью 1 куб. см приливают 1,00 куб. см аттестованного раствора бутилксантогената калия с массовой концентрацией 0,0200 мг/куб. см. Объем раствора доводят до метки на колбе бидистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию бутилксантогената калия 0,0400 мг/куб. дм.

В.4.3. Приготовление ОК N 3

В мерную колбу вместимостью 500 куб. см при помощи градуированной пипетки вместимостью 5 куб. см приливают 2,50 куб. см аттестованного раствора бутилксантогената калия с массовой концентрацией 0,0200 мг/куб. см. Объем раствора доводят до метки на колбе бидистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию бутилксантогената калия 0,1000 мг/куб. дм.

В.4.4. Приготовление ОК N 4

В мерную колбу вместимостью 500 куб. см при помощи пипетки с одной отметкой вместимостью 5 куб. см приливают 5,00 куб. см аттестованного раствора бутилксантогената калия с массовой концентрацией 0,0200 мг/куб. см. Объем раствора доводят до метки на колбе бидистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию бутилксантогената калия 0,2000 мг/куб. дм.

В.5. Расчет метрологических характеристик ОК

В.5.1. Расчет погрешности приготовления ОК для контроля точности результатов измерений массовой концентрации бутилксантогената калия ДЕЛЬТА_i, мг/куб. дм, выполняют по формуле:

$$\Delta_i = C_i \times \sqrt{\left(\frac{\Delta_C}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_i}}{V_i}\right)^2}, \quad (B.1)$$

где:

C - приписанное ОК значение массовой концентрации

i
бутилксантогената калия, мг/куб. дм;
ДЕЛЬТА - погрешность приготовления аттестованного раствора, используемого для приготовления ОК, мг/куб. дм;
С - значение массовой концентрации бутилксантогената калия в аттестованном растворе, используемом для приготовления ОК, мг/куб. дм;
ДЕЛЬТА - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, куб. см;
 V - вместимость мерной колбы, куб. см;
ДЕЛЬТА - предельное значение возможного отклонения объема раствора, V
 i
отбираемого пипеткой, от номинального значения, куб. см;
 V - номинальный объем аттестованного раствора, отбираемый пипеткой, i
куб. см.

Погрешность приготовления ОК N 1 равна:

$$\text{ДЕЛЬТА}_1 = 0,0200 \times \sqrt{\left(\frac{0,0005}{0,0200}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{0,50}\right)^2} = 0,0006 \text{ мг/куб. дм.}$$

Массовая концентрация бутилксантогената калия в ОК N 1 отличается от приписанного значения не более чем на 0,0006 мг/куб. дм.

Погрешность приготовления ОК N 2 равна:

$$\text{ДЕЛЬТА}_2 = 0,0400 \times \sqrt{\left(\frac{0,0005}{0,0200}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1,0}\right)^2} = 0,0013 \text{ мг/куб. дм.}$$

Массовая концентрация бутилксантогената калия в ОК N 2 отличается от приписанного значения не более чем на 0,0013 мг/куб. дм.

Погрешность приготовления ОК N 3 равна:

$$\text{ДЕЛЬТА}_3 = 0,1000 \times \sqrt{\left(\frac{0,0005}{0,0200}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{2,5}\right)^2} = 0,0032 \text{ мг/куб. дм.}$$

Массовая концентрация бутилксантогената калия в ОК N 3 отличается от приписанного значения не более чем на 0,0032 мг/куб. дм.

Погрешность приготовления ОК N 4 равна:

$$\text{ДЕЛЬТА}_4 = 0,2000 \times \sqrt{\left(\frac{0,0005}{0,0200}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5,0}\right)^2} = 0,0051 \text{ мг/куб. дм.}$$

Массовая концентрация бутилксантогената калия в ОК N 4 отличается от приписанного значения не более чем на 0,0051 мг/куб. дм.

В.7. Требования безопасности

При приготовлении ОК следует соблюдать общие требования техники безопасности в химических лабораториях.

В.8. Требования к квалификации операторов

ОК может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием.

В.9. Требования к маркировке

На колбу с ОК должна быть нанесена надпись с указанием номера, массовой концентрации бутилксантогената калия, погрешности ее установления и даты приготовления. Если ОК является шифрованным, на колбу наносят его условное обозначение, принятое в лаборатории.

В.10. Условия хранения

ОК N 1 и N 2 используют в течение 1 ч с момента приготовления, ОК N 3 и N 4 - в течение 3 ч. От момента приготовления до использования ОК хранят в темном прохладном месте в мерной колбе.
