ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А.А.Соловьянов
января 2000 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СУЛЬФИТОВ И ТИОСУЛЬФАТОВ В ПИТЬЕВЫХ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:4.163 -2000

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2000 г.
(издание 2009 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

Методические рекомендации рассмотрены и одобрены Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Госкомэкологии России

Главный метролог
Госкомэкологии России К.И.Машкович

Начальник ГУАК Г.М.Цветков

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру ФР.1.31..2001.00342

Настоящий нормативный документ устанавливает титриметрическую методику раздельного определения концентрации сульфитов и тиосульфатов в питьевых, природных и сточных водах. Диапазон измеряемых концентраций сульфитов от 1 до 50 мг/дм^3, тиосульфатов – от 1 до 100 мг/дм^3.

Продолжительность анализа сульфитов и тиосульфатов для одной пробы 4 часа, серии из 10 проб – 7 часов.

Блок схема анализа сульфитов и тиосульфатов приведена в Приложении 1.

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Таблица 1

Значения показателей точности результатов измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	**Показатель повторяемости** (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r, %	**Показатель воспроизводимости** (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n = 1), σ_R, %	**Показатель воспроизводимости** (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n = 2), $\sigma_{R\bar{x}}$, %	**Показатель точности*** (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95 и n = 1), ± δ, %	**Показатель точности*** (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95 и n = 2) ± δ_x, %
Питьевые воды					
Сульфиты					
от 1 до 10 вкл.	6	10	8,5	20	17
св.10 до 50 вкл.	4	7	6	14	12
Тиосульфаты					
от 1 до 10 вкл.	5	9	7,5	18	15
св.10 до 100 вкл.	3	5,5	4,5	11	9
Природные и сточные воды					
Сульфиты					
от 1 до 10 вкл.	10	15	13	30	26
св.10 до 50 вкл.	6	10	8,5	20	17
Тиосульфаты					
от 1 до 10 вкл.	8	12,5	11	25	22
св.10 до 100 вкл.	5	9	7,5	18	15

Примечание: n- количество результатов параллельных определений, необходимых для получения окончательного результата измерений.

* - соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата, k =2

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

2.1. Средства измерений и вспомогательное оборудование

- Весы лабораторные по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 210 г и ценой деления 0,0001 г.
- Бюретки вместимостью 10 $см^3$, по ГОСТ 29251, класс точности 2;
- Колбы мерные вместимостью 100, 500, 1000 $см^3$, по ГОСТ 1770, класс точности 2;
- Пипетки вместимостью 2, 5, 10, 25, 100 $см^3$ по ГОСТ 29227, класс точности 2;
- Цилиндры вместимостью 50, 100 $см^3$ по ГОСТ 1770;
- Мензурка градуированная пластиковая вместимостью 500 $см^3$.

2.2. Вспомогательное оборудование и материалы

- Бумажные фильтры «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-77;
- Воронки стеклянные, диаметром 75 мм по ГОСТ 25336;
- Дистиллятор или установка для получения деионизованной воды степени чистоты 2 по ГОСТ Р 52501;
- Колбы конические или плоскодонные вместимостью 250, 500 $см^3$ по ГОСТ 25336;
- Плитка электрическая с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919;
- Склянка из темного стекла вместимостью 1000 $см^3$;
- Стаканы химические вместимостью 50, 250, 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336;
- Стеклянные или полиэтиленовые флаконы вместимостью 500 $см^3$ для отбора проб;
- Холодильник бытовой любой марки, обеспечивающий температуру 2 – 6° С.

Допускается использование других средств измерения с метрологическими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных и вспомогательных устройств с техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных.

2.3. Реактивы и материалы

- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деионизованная степени чистоты 2 по ГОСТ Р 52501;
- Глицерин, ч.д.а. по ГОСТ 6259-75;
- Йод, стандарт - титр, 0,1 моль/$дм^3$ эквивалента (0,1 н) по ТУ 6-09-2540-87;
- Калий двухромовокислый (бихромат калия), стандарт-титр, 0,1 моль/$дм^3$ эквивалента (0,1 н) по ТУ 6-09-2540-87;
- Калий йодистый, х.ч., по ГОСТ 4232-74
- Крахмал растворимый, ч.д.а. по ГОСТ 10163-76;

- Натрий гидроокись, ч.д.а. по ГОСТ 4328-77;
- Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), стандарт-титр, 0,1 моль/дм^3 эквивалента (0,1 н) по ТУ 6-09-2540-72 (для приготовления основного раствора);
- Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) 5-водный, ч.д.а., по ГОСТ 27068 (для приготовления образцов для контроля);
- Натрий сернистокислый безводный (сульфит натрия), ч.д.а., по ГОСТ 195;
- Натрий углекислый, безводный ч.д.а. по ГОСТ 83-79;
- Серная кислота, х.ч. по ГОСТ 4204-77;
- Уксусная кислота, ч.д.а. по ГОСТ 61-75;
- Формалин технический (40 % раствор формальдегида), по ГОСТ 1625-89;
- Хлористоводородная (соляная) кислота, ч.д.а. по ГОСТ 3118-77;
- цинк сернокислый 7-водный, ч.д.а. по ГОСТ 4174-77.

Допускается использование реактивов с квалификацией не ниже, чем у вышеуказанных.

3. ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод раздельного определения сульфитов и тиосульфатов в воде основан на определении суммарного содержания сульфит- и тиосульфат-ионов путем обратного йодометрического титрования одной части пробы, с последующим определением содержания только тиосульфат-ионов прямым йодометрическим титрованием другой части пробы (после предварительного связывания сульфит-ионов формальдегидом). Содержание сульфит-ионов рассчитывают по разности концентраций, найденных в ходе двух титрований.

Мешающее влияние сульфидов устраняют в ходе анализа осаждением их солью цинка и отделением полученного осадка (ZnS) фильтрованием. Для предохранения сульфит-ионов от окисления кислородом воздуха в пробу добавляют глицерин.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

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

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

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда должна проводиться по ГОСТ 12.004.

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

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, владеющих техникой титриметрического анализа.

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны соблюдаться следующие условия:

температура воздуха	20 – 28 °С
влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С
частота переменного тока	(50 ± 1) Гц
напряжение в сети	(220 ± 22) В.

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

7.1. Отбор проб воды осуществляют в стеклянные или полиэтиленовые флаконы, в которые предварительно вводят консервант: 0,2 – 0,4 г (2-4 гранулы) гидроокиси натрия и 10 $см^3$ глицерина на 500 $см^3$ пробы. Затем бутыль наполняют до горлышка пробой, закрывают пробкой так, чтобы не осталось воздушных пузырьков, и перемешивают содержимое флакона переворачиванием.

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

7.3. Определение проводят как можно быстрее после отбора пробы. При необходимости законсервированную пробу можно хранить при температуре 2 – 6 °С не более 3 суток.

7.4. При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывают:

– место, дату и время отбора;
– определяемый показатель;
– шифр пробы;
– должность, фамилия специалиста отбирающего пробу.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Приготовление растворов

8.1.1. Приготовление раствора уксусной кислоты 1:9

В стакане вместимостью 1000 $см^3$ к 900 $см^3$ дистиллированной воды осторожно при перемешивании прибавляют 100 $см^3$ 98% уксусной кислоты. Раствор готовят в вытяжном шкафу. Срок хранения раствора 6 месяцев

8.1.2. Приготовление раствора серной кислоты 1:9

В стакане вместимостью 1000 $см^3$ к 900 $см^3$ дистиллированной воды осторожно небольшими порциями при перемешивании прибавляют 100 $см^3$ серной кислоты (d = 1,84 $г/см^3$). Раствор готовят под тягой. Срок хранения раствора 6 месяцев.

8.1.3. Приготовление раствора крахмала 0,5 %

В стакане вместимостью 50 см^3 смешивают 0,5 г растворимого крахмала с 5 – 10 см^3 дистиллированной воды. Полученную кашицу прибавляют к 100 см^3 кипящей дистиллированной воды. Раствор кипятят 5 – 10 минут в прикрытой воронкой колбе. Срок хранения раствора 5 дней при температуре 2 – 6 °С.

8.1.4. Приготовление основного раствора йода 0,1 моль/дм^3 эквивалента (0,1 н) из стандарт-титра

Содержимое ампулы стандарт-титра количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора 3 месяца в склянке из темного стекла.

8.1.5. Приготовление рабочего раствора йода 0,01 моль/дм^3 эквивалента (0,01 н)

Готовят из основного раствора йода. Пипеткой отбирают 100 см^3 основного стандартного раствора йода в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, объём раствора доводят до метки дистиллированной водой. Установку поправочного коэффициента к титру рабочего раствора йода проводят в день его использования. Раствор хранят не более 1 месяца в склянке из темного стекла.

8.1.6. Приготовление основного раствора тиосульфата натрия 0,1 моль/дм^3 эквивалента (0,1 н) из стандарт-титра

Содержимое ампулы стандарт-титра количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки. Перед использованием выдержать раствор не менее двух недель в темном месте. Раствор хранят не более 3-х месяцев.

8.1.7. Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия 0,01 моль/дм^3 эквивалента (0,01 н)

Готовят из основного раствора тиосульфата натрия. Пипеткой отбирают 100 см^3 основного стандартного раствора тиосульфата натрия в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, объём раствора доводят до метки дистиллированной водой. Перед использованием выдерживают раствор не менее трех дней в темном месте. Хранят раствор в склянке из темного стекла не более 1 месяца. Установку поправочного коэффициента к титру рабочего раствора тиосульфата натрия проводят в день использования.

8.1.8. Приготовление раствора сернокислого цинка с концентрацией 150 г/дм^3

В стакане вместимостью 1000 см^3 растворяют в дистиллированной воде 150 г сернокислого цинка, объём раствора доводят до 1000 см^3 дистиллированной водой. Срок хранения раствора 6 месяцев.

8.1.9. Приготовление раствора углекислого натрия с концентрацией 160 г/дм^3

В стакане вместимостью 1000 см^3 растворяют в дистиллированной воде 160 г безводного углекислого натрия, объём раствора доводят до 1000 см^3 дистиллированной водой. Срок хранения раствора 3 месяца.

8.1.10. Приготовление раствора соляной кислоты 2:1

В стакане вместимостью 1000 см^3 к 300 см^3 воды осторожно при перемешивании прибавляют 600 см^3 соляной кислоты (d = 1,18 г/см^3). Раствор готовят в вытяжном шкафу. Срок хранения раствора 6 месяцев.

8.1.11. Приготовление основного раствора бихромата калия 0,1 моль/дм^3 эквивалента (0,1 н) из стандарт-титра

Содержимое ампулы стандарт-титра количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора 3 месяца.

8.1.12. Приготовление рабочего раствора бихромата калия 0,01 моль/дм^3 эквивалента (0,01 н) из стандарт-титра

Пипеткой отбирают 25 см^3 основного стандартного раствора бихромата калия в мерную колбу вместимостью 250 см^3, объём раствора доводят до метки дистиллированной водой. Рабочий раствор хранят в склянке из темного стекла 1 месяц.

8.2. Установка поправочного коэффициента к титру раствора тиосульфата натрия по раствору бихромата калия

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 наливают 5,0 см^3 раствора серной кислоты (1:9), добавляют 1 г йодистого калия, 10 см^3 раствора бихромата калия молярной концентрации эквивалента 0,01моль/дм^3.

Колбу закрывают пробкой и выдерживают 5 минут в темном месте. Затем доливают дистиллированную воду до получения объёма раствора приблизительно 100 см^3 и титруют раствором тиосульфата натрия молярной концентрации эквивалента 0,01моль/дм^3 эквивалента. После получения светло-желтого окрашивания добавляют 2 – 3 см^3 раствора крахмала и титруют далее по каплям при перемешивании до обесцвечивания раствора. Титрование проводят два раза. Результаты титрования не должны отличаться более чем на 0,05 см^3. Поправочный коэффициент рассчитывают по формуле:

$$K_T = \frac{V_б}{V_T}\text{, где}$$

K_T- поправочный коэффициент к титру раствора тиосульфата натрия 0,01 моль/дм^3 эквивалента;

$V_б$ - объём раствора бихромата калия 0,01 моль/дм^3 эквивалента;

V_T - объём раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование 10 см^3 0,01 моль/дм^3 эквивалента раствора бихромата калия, см^3.

8.3. Установка поправочного коэффициента к титру раствора йода по титрованному раствору тиосульфата натрия

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 наливают 80 – 100 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 раствора соляной кислоты (2:1), 10 см^3 рабочего раствора йода молярной концентрации эквивалента 0,01 моль/дм^3 эквивалента

и титруют раствором тиосульфата натрия молярной концентрации эквивалента 0,01 моль/дм^3 эквивалента до появления светло-желтой окраски. Затем добавляют 2 – 3 см^3 раствора крахмала и продолжают титровать по каплям до обесцвечивания раствора. Титрование проводят дважды. Результаты титрования не должны отличаться более чем на 0,05 см^3. Поправочный коэффициент рассчитывают по формуле:

$$K_и = \frac{V_т \cdot K_т}{V_и}$$, где

$K_и$ - поправочный коэффициент к титру раствора йода 0,01 моль/дм^3 эквивалента;

$V_т$ - объём раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование 10 см^3 0,01 моль/дм^3 эквивалента раствора йода, см^3;

$V_и$ - объём раствора йода, взятого для определения, см^3;

$K_т$ – поправочный коэффициент к титру раствора тиосульфата 0,01 моль/дм^3 эквивалента.

Примечание: Установку поправочных коэффициентов к рабочим растворам тиосульфата натрия и йода проводят с каждой серией образцов, но не реже 1 раза в неделю.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

В коническую колбу вместимостью 500 см^3 наливают 400 см^3 анализируемой пробы, прибавляют 10 см^3 глицерина и по 10 см^3 растворов углекислого натрия и сернокислого цинка. Полученный раствор перемешивают и оставляют для отстаивания не менее чем на один час. Затем раствор фильтруют через фильтр «синяя лента» в коническую колбу вместимостью 500 см^3. Осадок на фильтре промывают 40 – 50 см^3 теплой (40 – 50 °С) воды. Дают полностью стечь промывным водам в течение 20 – 30 минут. С помощью мензурки объём полученного фильтрата доводят дистиллированной водой до 500 см^3. Полученный фильтрат делят на две равные части.

Примечание: Допускается оставлять пробы для отстаивания на большее время, но не более, чем на 17-18 часов.

9.1. *Определение концентрации тиосульфат-ионов*

250 см^3 фильтрата помещают в коническую колбу вместимостью 500 см^3, прибавляют 5 см^3 раствора формальдегида и 10 см^3 раствора уксусной кислоты (1:9). Содержимое колбы перемешивают, закрывают колбу пробкой и выдерживают 10 минут. Прибавляют 2 – 3 см^3 раствора крахмала и титруют рабочим раствором йода до появления синего окрашивания, сохраняющегося не менее 30 секунд. Объём раствора йода, пошедшего на титрование 250 см^3 фильтрата, используют в расчете при определении тиосульфат ионов.

9.2. *Определение концентрации сульфит - ионов*

В коническую колбу вместимостью 500 см^3 помещают 10 см^3 или большее количество титрованного рабочего раствора йода (в растворе должен быть избыток йода), 10 см^3 раствора уксусной кислоты (1:9), 250 см^3 фильтрата, 2 – 3 см^3 раствора крахмала и титруют избыток йода рабочим раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания (для сточной воды до первого видимого изменения окраски). Объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на обратное титрование 250 см^3 фильтрата, используют в расчете при определении сульфит-ионов.

Одновременно с каждой серией проб анализируют холостую пробу. В качестве образца берут 400 см^3 дистиллированной воды и проводят через весь ход анализа.

10. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Концентрацию тиосульфата натрия $X_т$ (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$X_т = \frac{(V_и - V_{хол}) \cdot 0{,}01 \cdot K_и \cdot 158 \cdot V_ф \cdot 1000}{V \cdot V_1}, \text{ где}$$

$X_т$ – содержание тиосульфата натрия, мг/дм^3 $Na_2S_2O_3$;

$V_и$ – объём раствора йода, 0,01 моль/дм^3 эквивалента израсходованного на титрование пробы, см^3;

$V_{хол}$ – объём раствора йода, 0,01 моль/дм^3 эквивалента, израсходованного на титрование холостой пробы, см^3;

$V_ф$ – общий объём фильтрата, см^3 (500 см^3);

$K_и$ – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора йода к точно 0,01 моль/дм^3 эквивалента;

V – объём фильтрата, взятого для определения, см^3 (250 см^3);

V_1 – исходный объём пробы воды, взятой для анализа, см^3 (400 см^3);

158 – молярная масса эквивалента $Na_2S_2O_3$, мг/моль

При необходимости представления результата анализа выраженного в расчете на тиосульфат-иона (X_{S2O3}, мг/дм^3), его вычисляют по формуле:

$$X_{S2O3} = X_т \times 0{,}709;$$

Концентрацию сульфит-ионов мг/дм^3 рассчитывают по формуле:

$$X_{SO3} = \frac{[K_т(V_{т\,хол} - V_т) - K_и(V_и - V_{и\,хол})] \cdot 0{,}01 \cdot 40{,}03 \cdot V_ф \cdot 1000}{V \cdot V_1},$$

где X_{SO3} – содержание сульфит-ионов (мг/дм^3);

$К_т$ – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата к точно 0,01 моль/дм^3 эквивалента;

$V_{т\ хол}$ – объём 0,01 моль/дм^3 эквивалента раствора тиосульфата натрия, израсходованного на обратное титрование холостой пробы, см^3;

$V_т$ – объём 0,01 моль/дм^3 эквивалента раствора тиосульфата натрия, израсходованного на обратное титрование, см^3;

$К_и$ – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора йода к точно 0,01 моль/дм^3 эквивалента;

$V_и$ – объём 0,01 моль/дм^3 эквивалента раствора йода, израсходованного на титрование пробы при определении тиосульфат-ионов, см^3;

$V_{и\ хол}$ – объём 0,01 моль/дм^3 эквивалента раствора йода, израсходованного на титрование холостой пробы при определении тиосульфат-ионов, см^3;

$V_ф$ – общий объём фильтрата, см^3 (500 см^3);

V – объём фильтрата, взятого для определения сульфит-ионов, см^3 (250 см^3);

V_1 – исходный объём пробы воды, взятой для анализа, см^3 (400 см^3);

40,03 – молярная масса эквивалента SO_3^{2-} иона, мг/моль.

Если измеренные концентрации в пробе превышают для тиосульфатов – 15 мг/дм^3, а для сульфитов 10 мг/дм^3, допускается проведение повторного определения из не законсервированной пробы с разбавлением.

10. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. Результаты количественного анализа в протоколах анализов представляют в виде:

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

где $\Delta = \delta \cdot 0,01 \cdot X$;

δ – значения характеристики погрешности (см. табл. 1).

X – концентрация определяемого иона.

Результаты измерений округляют с точностью:

При содержании от 1,0 до 10 мг/дм^3 – 0,1 мг/дм^3;

При содержании свыше 10 мг/дм^3 – 1 мг/дм^3.

11. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значения r приведены в таблице 2.

12.2. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений,

полученными двумя лабораториями не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в таблице 2.

Таблица 2

Значения пределов повторяемости, воспроизводимости и критической разности при вероятности P = 0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости r, %	Предел воспроизводимости (N=2) R, %
Питьевые воды		
Сульфиты		
от 1 до 10 вкл.	17	28
св.10 до 50 вкл.	11	20
Тиосульфаты		
от 1 до 10 вкл.	14	25
св.10 до 100 вкл.	8	15
Природные и сточные воды		
Сульфиты		
от 1 до 10 вкл.	28	42
св.10 до 50 вкл.	17	28
Тиосульфаты		
от 1 до 10 вкл.	22	35
св.10 до 100 вкл.	14	25

12. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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

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

Рекомендации по приготовлению образцов для контроля приведены в Приложении 2.

12.2. Контроль процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля:

Анализируют образец для контроля, приготовленный с использованием веществ гарантированной чистоты. Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_{\text{к}} = X - C,$$

где X–результат анализа;

С–аттестованное значение сульфитов и тиосульфатов в образце для контроля.

Для оценки качества процедуры выполнения анализа рассчитывают норматив контроля К по формуле:

$$K = X \cdot \delta_{\text{л}} \cdot 0{,}01,$$

где ± $\delta_{\text{л}}$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК

Примечание: На первом этапе допускается считать, $\delta_{\text{л}}$ = 0,84 ·δ где δ – показатель точности МВИ, приведенный в Таблице 1.

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_{\text{к}}| \leq |K|,$$

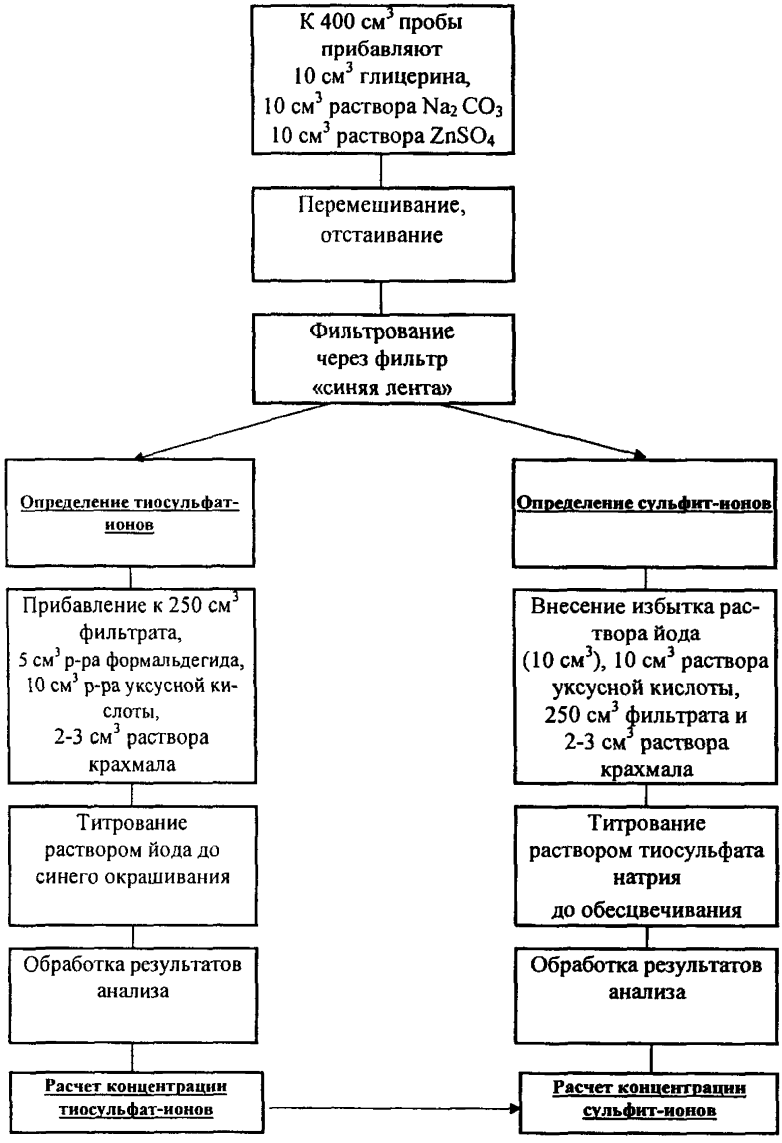
процедуру анализа признают удовлетворительной. Претензии к качеству процесса измерений не предъявляют.

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

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

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

БЛОК-СХЕМА АНАЛИЗА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ СУЛЬФИТ-ИОНОВ И ТИОСУЛЬФАТ-ИОНОВ В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ



ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Приготовление образцов для контроля для проведения контроля стабильности результатов измерений

Исходные концентрированные растворы сульфит- и тиосульфат-ионов готовят из соответствующих сухих солей гарантированной чистоты. Рекомендуемая концентрация исходных растворов от 200 до 1000 мг/дм^3 в расчете на определяемый анион. Далее соответствующие аликвотные части исходных растворов прибавляют к 1000 см^3 подготовленной матрицы пробы, в которую предварительно добавлено 0,2 – 0,4 г (2 – 4 гранулы) гидроксида натрия и 10 см^3 глицерина. Исходные растворы быстро прибавляют в матрицу, во избежание окисления определяемых компонентов. В качестве матрицы используют отстоянную (без хлора) водопроводную или природную воду, не содержащую определяемые компоненты.

Для приготовления образцов для контроля используют только свежеприготовленные исходные растворы.

Образцы для контроля готовят с концентрациями сульфит- и тиосульфат-ионов близкими к концентрациям в анализируемых лабораторией пробах и могут отличаться от концентраций, указанных в нижеприведенном примере.

Пример приготовления образца для контроля с концентрацией сульфит-ионов 1 мг/дм^3 и тиосульфата натрия 2 мг/дм^3

Готовят два исходных раствора сульфит-иона и тиосульфат-иона:

1. *Раствор сульфит-иона с концентрацией 500 мг/дм^3* готовят растворением 0,080 г сульфита натрия в 100 мл дистиллированной воды.
2. *Раствор тиосульфата натрия с концентрацией 1000 мг/дм^3* готовят растворением 0,157 г тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (или 0,1 г безводного тиосульфата натрия) в 100 мл дистиллированной воды.

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 прибавляют приблизительно половину матрицы, гидроксид натрия и глицерин, перемешивают до полного растворения щелочи и доливают полученный раствор матрицей на 5-10 см^3 ниже метки. Далее быстро прибавляют по 2 мл каждого из исходных растворов. Объем раствора доводят матрицей до метки. Тщательно осторожно перемешивают, не встряхивая содержимое колбы. Анализируют в соответствии с п. 9 данной методики.

2226

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.02.122/2008

Методика выполнения измерений массовых концентраций сульфитов и тиосульфатов
(наименование измеряемой величины, объекта)
в питьевых, природных и сточных водах титриметрическим методом,
(и метода измерений)
разработанная Аналитическим центром контроля качества воды ЗАО «РОСА» (г. Москва),
(наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ)
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.
Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов
по разработке методики выполнения измерений
(вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ)

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

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией Г.И. Терентьев

Дата выдачи: 17.11.2008

Срок действия: -----

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

METRON

Приложение к свидетельству № 223.1.01.02.122/2008
об аттестации методики выполнения
измерений массовых концентраций сульфитов и тиосульфатов
в питьевых, природных и сточных водах титриметрическим методом

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n=1), σ_R, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n=2), $\sigma_{R\,\bar{x}}$, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95 и n=1), ± δ,%	Показатель точности† (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95 и n=2), ± $\delta_к$,%
Питьевые воды					
Сульфиты					
от 1 до 10 включ.	6	10	8,5	20	17
св.10 до 50 включ.	4	7	6	14	12
Тиосульфаты					
от 1 до 10 включ.	5	9	7,5	18	15
св.10до 100 включ.	3	5,5	4,5	11	9
Природные и сточные воды					
Сульфиты					
от 1 до 10 включ.	10	15	13	30	26
св.10 до 50 включ.	6	10	8,5	20	17
Тиосульфаты					
от 1 до 10 включ.	8	12,5	11	25	22
св.10до 100 включ.	5	9	7,5	18	15

Примечание - n - количество результатов параллельных определений, необходимых для получения окончательного результата измерений

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости, воспроизводимости и критической разности при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %	Критическая разность (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях при $n_1 = n_2 = 2$), $CD_{0,95}$
Питьевые воды			
Сульфиты			
от 1 до 10 включ.	17	28	24
св.10 до 50 включ.	11	20	17
Тиосульфаты			
от 1 до 10 включ.	14	25	21
св.10до 100 включ.	8	15	13
Природные и сточные воды			
Сульфиты			
от 1 до 10 включ.	28	42	36
св.10 до 50 включ.	17	28	24
Тиосульфаты			
от 1 до 10 включ.	22	35	31
св.10до 100 включ.	14	25	21

Примечание - n_1 - количество результатов параллельных определений, полученных в первой лаборатории; n_2 - количество результатов параллельных определений, полученных во второй лаборатории.

---

* Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2
† Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений. Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

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

gost.e-ecolog.ru