

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

УТВЕРЖДАЮ

**Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды**

А.А. Соловьянов



Соловьянов 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.)**

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/дм³, тиосульфатов – от 1 до 100 мг/дм³.

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), $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при $n = 1$), $\sigma_R, \%$	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 $n = 1$), $\pm \delta, \%$	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$ и $n = 2$), $\pm \delta_x, \%$
Питьевые воды					
Сульфиты от 1 до 10 вкл. св.10 до 50 вкл.	6 4	10 7	8,5 6	20 14	17 12
Тиосульфаты от 1 до 10 вкл. св.10 до 100 вкл.	5 3	9 5,5	7,5 4,5	18 11	15 9
Природные и сточные воды					
Сульфиты от 1 до 10 вкл. св.10 до 50 вкл.	10 6	15 10	13 8,5	30 20	26 17
Тиосульфаты от 1 до 10 вкл. св.10 до 100 вкл.	8 5	12,5 9	11 7,5	25 18	22 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 см³, по ГОСТ 29251, класс точности 2;
- Колбы мерные вместимостью 100, 500, 1000 см³, по ГОСТ 1770, класс точности 2;
- Пипетки вместимостью 2, 5, 10, 25, 100 см³ по ГОСТ 29227, класс точности 2;
- Цилиндры вместимостью 50, 100 см³ по ГОСТ 1770;
- Мензурка градуированная пластиковая вместимостью 500 см³.

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 см³ по ГОСТ 25336;
- Плитка электрическая с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919;
- Слянка из темного стекла вместимостью 1000 см³;
- Стаканы химические вместимостью 50, 250, 1000 см³ по ГОСТ 25336;
- Стеклянные или полиэтиленовые флаконы вместимостью 500 см³ 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/дм³ эквивалента (0,1 н) по ТУ 6-09-2540-87;
- Калий двухромовокислый (бихромат калия), стандарт-титр, 0,1 моль/дм³ 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/дм³ 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 отдельного 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) гидроксида натрия и 10 см³ глицерина на 500 см³ пробы. Затем бутылку наполняют до горлышка пробой, закрывают пробкой так, чтобы не осталось воздушных пузырьков, и перемешивают содержимое флакона переворачиванием.

7.2. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 500 см³.

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 см³ к 900 см³ дистиллированной воды осторожно при перемешивании прибавляют 100 см³ 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 см³ к 900 см³ дистиллированной воды осторожно небольшими порциями при перемешивании прибавляют 100 см³ серной кислоты ($d = 1,84 \text{ г/см}^3$). Раствор готовят под тягой. Срок хранения раствора 6 месяцев.

8.1.3. *Приготовление раствора крахмала 0,5 %*

В стакане вместимостью 50 см³ смешивают 0,5 г растворимого крахмала с 5 – 10 см³ дистиллированной воды. Полученную кашицу прибавляют к 100 см³ 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/дм³ эквивалента (0,1 н) из стандарт-титра*

Содержимое ампулы стандарт-титра количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ 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/дм³ эквивалента (0,01 н)*

Готовят из основного раствора йода. Пипеткой отбирают 100 см³ основного стандартного раствора йода в мерную колбу вместимостью 1000 см³, 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/дм³ эквивалента (0,1 н) из стандарт-титра*

Содержимое ампулы стандарт-титра количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки. Перед использованием выдерживать 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/дм³ эквивалента (0,01 н)*

Готовят из основного раствора тиосульфата натрия. Пипеткой отбирают 100 см³ основного стандартного раствора тиосульфата натрия в мерную колбу вместимостью 1000 см³, 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/дм³*

В стакане вместимостью 1000 см³ растворяют в дистиллированной воде 150 г сернокислого цинка, объём раствора доводят до 1000 см³ дистиллированной водой. Срок хранения раствора 6 месяцев.

8.1.9. *Приготовление раствора углекислого натрия с концентрацией 160 г/дм³*

В стакане вместимостью 1000 см³ растворяют в дистиллированной воде 160 г безводного углекислого натрия, объём раствора доводят до 1000 см³ дистиллированной водой. Срок хранения раствора 3 месяца.

8.1.10. Приготовление раствора соляной кислоты 2:1

В стакане вместимостью 1000 см³ к 300 см³ воды осторожно при перемешивании прибавляют 600 см³ соляной кислоты ($d = 1,18 \text{ г/см}^3$). Раствор готовят в вытяжном шкафу. Срок хранения раствора 6 месяцев.

8.1.11. Приготовление основного раствора бихромата калия 0,1 моль/дм³ эквивалента (0,1 н) из стандарт-титра

Содержимое ампулы стандарт-титра количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят объём раствора дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора 3 месяца.

8.1.12. Приготовление рабочего раствора бихромата калия 0,01 моль/дм³ эквивалента (0,01 н) из стандарт-титра

Пипеткой отбирают 25 см³ основного стандартного раствора бихромата калия в мерную колбу вместимостью 250 см³, 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 см³ наливают 5,0 см³ раствора серной кислоты (1:9), добавляют 1 г йодистого калия, 10 см³ раствора бихромата калия молярной концентрации эквивалента 0,01 моль/дм³.

Колбу закрывают пробкой и выдерживают 5 минут в темном месте. Затем доливают дистиллированную воду до получения объёма раствора приблизительно 100 см³ и титруют раствором тиосульфата натрия молярной концентрации эквивалента 0,01 моль/дм³ эквивалента. После получения светло-желтого окрашивания добавляют 2 – 3 см³ 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 см³. Поправочный коэффициент рассчитывают по формуле:

$$K_T = \frac{V_6}{V_T}, \text{ где}$$

K_T - поправочный коэффициент к титру раствора тиосульфата натрия 0,01 моль/дм³ эквивалента;

V_6 - объём раствора бихромата калия 0,01 моль/дм³ эквивалента;

V_T - объём раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование 10 см³ 0,01 моль/дм³ эквивалента раствора бихромата калия, см³.

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

В коническую колбу вместимостью 250 см³ наливают 80 – 100 см³ дистиллированной воды, 5 см³ раствора соляной кислоты (2:1), 10 см³ рабочего раствора йода молярной концентрации эквивалента 0,01 моль/дм³ эквивалента

и титруют раствором тиосульфата натрия молярной концентрации эквивалента 0,01 моль/дм³ эквивалента до появления светло-желтой окраски. Затем добавляют 2 – 3 см³ раствора крахмала и продолжают титровать по каплям до обесцвечивания раствора. Титрование проводят дважды. Результаты титрования не должны отличаться более чем на 0,05 см³. Поправочный коэффициент рассчитывают по формуле:

$$K_u = \frac{V_T \cdot K_T}{V_u}, \text{ где}$$

K_u - поправочный коэффициент к титру раствора йода 0,01 моль/дм³ эквивалента;

V_T - объём раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование 10 см³ 0,01 моль/дм³ эквивалента раствора йода, см³;

V_u - объём раствора йода, взятого для определения, см³;

K_T – поправочный коэффициент к титру раствора тиосульфата 0,01 моль/дм³ 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 см³ наливают 400 см³ анализируемой пробы, прибавляют 10 см³ глицерина и по 10 см³ растворов углекислого натрия и сернистого 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 см³. Осадок на фильтре промывают 40 – 50 см³ 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 см³. 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 см³ фильтрата помещают в коническую колбу вместимостью 500 см³, прибавляют 5 см³ раствора формальдегида и 10 см³ раствора уксусной кислоты (1:9). Содержимое колбы перемешивают, закрывают колбу пробкой и выдерживают 10 минут. Прибавляют 2 – 3 см³ раствора крахмала и титруют рабочим раствором йода до появления синего окрашивания, сохраняющегося не менее 30 секунд. Объём раствора йода, пошедшего на титрование 250 см³ фильтрата, используют в расчете при определении тиосульфат ионов.

9.2. *Определение концентрации сульфит-ионов*

В коническую колбу вместимостью 500 см³ помещают 10 см³ или большее количество титрованного рабочего раствора йода (в растворе должен быть избыток йода), 10 см³ раствора уксусной кислоты (1:9), 250 см³ фильтрата, 2 – 3 см³ 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 см³ фильтрата, используют в расчете при определении сульфит-ионов.

Одновременно с каждой серией проб анализируют холостую пробу. В качестве образца берут 400 см³ дистиллированной воды и проводят через весь ход анализа.

10. **ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ**

Концентрацию тиосульфата натрия X_T (мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$X_T = \frac{(V_{\text{и}} - V_{\text{хол}}) \cdot 0,01 \cdot K_{\text{и}} \cdot 158 \cdot V_{\text{ф}} \cdot 1000}{V \cdot V_1}, \text{ где}$$

X_T – содержание тиосульфата натрия, мг/дм³ Na₂S₂O₃;

$V_{\text{и}}$ – объём раствора йода, 0,01 моль/дм³ эквивалента израсходованного на титрование пробы, см³;

$V_{\text{хол}}$ – объём раствора йода, 0,01 моль/дм³ эквивалента, израсходованного на титрование холостой пробы, см³;

$V_{\text{ф}}$ – общий объём фильтрата, см³ (500 см³);

$K_{\text{и}}$ – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора йода к точно 0,01 моль/дм³ эквивалента;

V – объём фильтрата, взятого для определения, см³ (250 см³);

V_1 – исходный объём пробы воды, взятой для анализа, см³ (400 см³);

158 – молярная масса эквивалента Na₂S₂O₃, мг/моль

При необходимости представления результата анализа выраженного в расчете на тиосульфат-иона (X_{SO_3} , мг/дм³), его вычисляют по формуле:

$$X_{\text{SO}_3} = X_T \times 0,709;$$

Концентрацию сульфит-ионов мг/дм³ рассчитывают по формуле:

$$X_{\text{SO}_3} = \frac{[K_T(V_{T_{\text{хол}}} - V_T) - K_{\text{и}}(V_{\text{и}} - V_{\text{и хол}})] \cdot 0,01 \cdot 40,03 \cdot V_{\text{ф}} \cdot 1000}{V \cdot V_1},$$

где X_{SO_3} – содержание сульфит-ионов (мг/дм³);

K_t – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата к точно 0,01 моль/дм³ эквивалента;

$V_{т\text{ хол}}$ – объем 0,01 моль/дм³ эквивалента раствора тиосульфата натрия, израсходованного на обратное титрование холостой пробы, см³;

V_t – объем 0,01 моль/дм³ эквивалента раствора тиосульфата натрия, израсходованного на обратное титрование, см³;

$K_{и}$ – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора йода к точно 0,01 моль/дм³ эквивалента;

$V_{и}$ – объем 0,01 моль/дм³ эквивалента раствора йода, израсходованного на титрование пробы при определении тиосульфат-ионов, см³;

$V_{и\text{ хол}}$ – объем 0,01 моль/дм³ эквивалента раствора йода, израсходованного на титрование холостой пробы при определении тиосульфат-ионов, см³;

$V_{ф}$ – общий объем фильтрата, см³ (500 см³);

V – объем фильтрата, взятого для определения сульфит-ионов, см³ (250 см³);

V_1 – исходный объем пробы воды, взятой для анализа, см³ (400 см³);

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

Если измеренные концентрации в пробе превышают для тиосульфатов – 15 мг/дм³, а для сульфитов 10 мг/дм³, 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:

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

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/дм³ – 0,1 мг/дм³;
 При содержании свыше 10 мг/дм³ – 1 мг/дм³.

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_x рассчитывают по формуле:

$$K_x = X - C,$$

где X – результат анализа;

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

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

$$K = X \cdot \delta_n \cdot 0,01,$$

где $\pm \delta_n$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК

Примечание: На первом этапе допускается считать, $\delta_n = 0,84 \cdot \delta$ где δ – показатель точности МВИ, приведенный в Таблице 1.

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

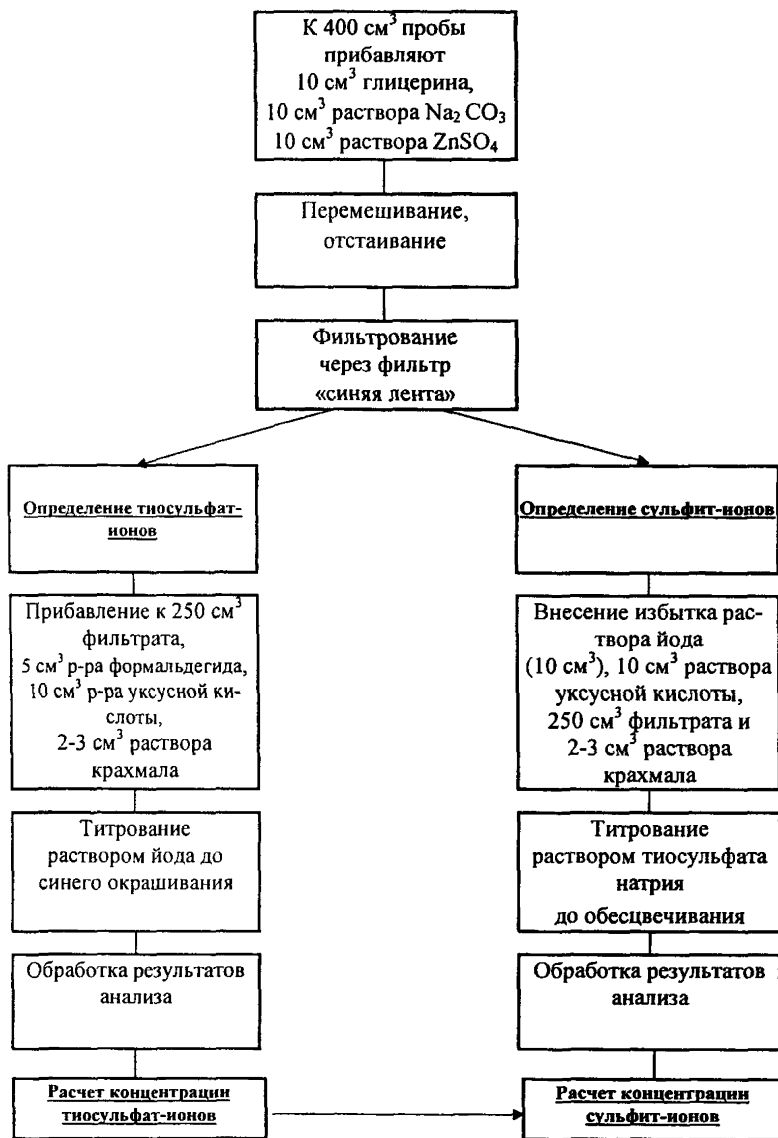
$$|K_n| \leq |K|,$$

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.

**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/дм³ в расчете на определяемый анион. Далее соответствующие аликвотные части исходных растворов прибавляют к 1000 см³ подготовленной матрицы пробы, в которую предварительно добавлено 0,2 – 0,4 г (2 – 4 гранулы) гидроксида натрия и 10 см³ 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/дм³ и тиосульфата натрия 2 мг/дм³

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

1. *Раствор сульфит-иона с концентрацией 500 мг/дм³* готовят растворением 0,080 г сульфита натрия в 100 мл дистиллированной воды.
2. *Раствор тиосульфата натрия с концентрацией 1000 мг/дм³* готовят растворением 0,157 г тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (или 0,1 г безводного тиосульфата натрия) в 100 мл дистиллированной воды.

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ прибавляют приблизительно половину матрицы, гидроксид натрия и глицерин, перемешивают до полного растворения щелочи и доливают полученный раствор матрицей на 5-10 см³ 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
наименьшие 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 при 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

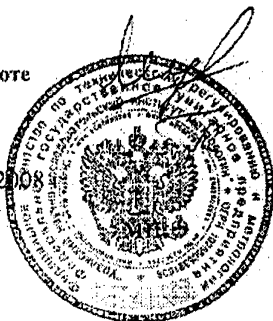
С.В. Медведевских

Зав. лабораторией

Г.И. Терентьев

Дата выдачи: 17.11.2008

Срок действия: ----



**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 среднего квадратического отклонения отклонения повторяемости), $\sigma_p, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднего квадратического отклонения воспроизводимости при $n=1$), $\sigma_R, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднего квадратического отклонения воспроизводимости при $n=2$), $\sigma_{R/2}, \%$	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0.95$ и $n=1$), $\pm \delta, \%$	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0.95$ и $n=2$), $\pm \delta_{n=2}, \%$
Питьевые воды					
Сульфиты от 1 до 10 включ. св. 10 до 50 включ.	6 4	10 7	8,5 6	20 14	17 12
Тиосульфаты от 1 до 10 включ. св. 10 до 100 включ.	5 3	9 5,5	7,5 4,5	18 11	15 9
Природные и сточные воды					
Сульфиты от 1 до 10 включ. св. 10 до 50 включ.	10 6	15 10	13 8,5	30 20	26 17
Тиосульфаты от 1 до 10 включ. св. 10 до 100 включ.	8 5	12,5 9	11 7,5	25 18	22 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. св. 10 до 50 включ.	17 11	28 20	24 17
Тиосульфаты от 1 до 10 включ. св. 10 до 100 включ.	14 8	25 15	21 13
Природные и сточные воды			
Сульфиты от 1 до 10 включ. св. 10 до 50 включ.	28 17	42 28	36 24
Тиосульфаты от 1 до 10 включ. св. 10 до 100 включ.	22 14	35 25	31 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 внутрिलाбораторной прецизионности, погрешности).

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

Старший научный сотрудник
лаборатории 223
ФГУП «УНИИМ»



О.В.Кочергина