

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

**УТВЕРЖДАЮ**

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

**А.А. Соловьев**

**11.08.07 2000 г.**



**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ  
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СУЛЬФАТ-ИОНОВ  
В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД  
ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**ПНД Ф 14.1:2.159-2000**

**Методика допущена для целей государственного экологического  
контроля**

**Москва 2000 г.  
(издание 2005 г.)**

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом  
ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и монито-  
ринга окружающей среды МПР России».

Протокол № 1 заседания НТС от 20.01.2005 г.

## 1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений (МВИ) массовой концентрации сульфат-ионов турбидиметрическим методом природной, а также неопалесцирующих, неокрашенных или слабоокрашенных проб сточной воды, содержащей не более 5 мг/дм<sup>3</sup> железа.

Диапазон измеряемых концентраций от 10 до 1000 мг/дм<sup>3</sup> сульфат-ионов. При более высокой концентрации сульфат-ионов (до 10000 мг/дм<sup>3</sup>) допускается разбавление проб дистilledированной водой.

Мешающее влияние карбонатов и гидрокарбонатов устраняют соляной кислотой (в составе осадительной смеси).

## 2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Таблица 1

**Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики**

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ <sub>r</sub> , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ <sub>R</sub> , %
от 10 до 50 вкл.	20	6	8
св. 50 до 1000 вкл.	15	4	6

Значения показателя точности методики используют при:  
– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

### **3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ**

При выполнении измерений массовой концентрации сульфат-ионов применяют следующие средства измерения, реактивы, вспомогательные устройства, материалы и растворы

#### **3.1 Средства измерения и стандартные образцы**

- Прибор для фотометрического анализа (фотометр, фотоэлектроколориметр или спектрофотометр, позволяющий измерять оптическую плотность в диапазоне 600 - 670 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 30 и 50 мм.
- Весы лабораторные общего назначения (например, ВЛР-200, ВЛА-200) по ГОСТ 24104-2001.
- Меры массы по ГОСТ 7328-2001.
- Колбы мерные вместимостью 100, 50, 25 см<sup>3</sup> 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности вместимостью 5,10, 25, 50 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29169 - 91.
- Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29227-91.
- Государственный стандартный образец состава раствора сульфата иона (1мг/см<sup>3</sup>) ГСО 7253-96.

*Примечание.* Допускается использование средств измерения и стандартных образцов с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками. Средства измерения должны быть поверены в установленные сроки.

#### **3.2 Реактивы**

- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- Барий хлористый, ч.д.а. по ГОСТ 4108-72
- Глицерин, ч.д.а. по ГОСТ 6259-75.
- Кислота борная, х.ч. по ГОСТ 9656-75.
- Кислота соляная, х.ч. по ГОСТ 3118-77.

### 3.3 Вспомогательные устройства и материалы

- Фильтры обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86
- Колбы конические вместимостью 25, 100, 500, 1000 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336-82. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82
- Бутыли стеклянные и полизтиленовые для хранения вспомогательных растворов, а также для хранения и транспортировки проб.

### 3.4 Приготовление растворов для анализа

#### 3.4.1. Приготовление осадительной смеси

60 г хлорида бария и 30 г борной кислоты растворяют при нагревании в 500 - 600 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и охлаждают. Приливают 200 см<sup>3</sup> глицерина, 50 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты, разбавляют дистиллированной водой до 1000 см<sup>3</sup>, перемешивают и оставляют на 2 - 3 дня. Затем приготовленный раствор декантируют с осадка.

#### 3.4.2. Рабочий раствор сульфат-иона, массовая концентрация 100 мг/дм<sup>3</sup>

В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают 5 см<sup>3</sup> ГСО состава раствора сульфат-иона (массовая концентрация 1 мг/см<sup>3</sup>), разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения полученного раствора - 3 месяца.

**Примечание.** При использовании ГСО с концентрацией сульфат-иона 10 мг/см<sup>3</sup> необходимо приготовить промежуточный раствор с концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>, разбавляя в мерной колбе 5 см<sup>3</sup> раствора ГСО до 50 см<sup>3</sup> дистиллированной водой

## 4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Метод измерения массовой концентрации сульфат-иона основан на образовании стабилизированной суспензии сульфата бария в солянокислой среде с последующим измерением светорассеяния в направлении падающего луча (в единицах оптической плотности)

## 5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений массовой концентрации сульфат-ионов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реагентами по ГОСТ 12.1.007-76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1 019-79

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

## 6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и уложившегося в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

## 7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	20±5°C;
атмосферное давление	84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст );
влажность воздуха	не более 80% при температуре 25°C;
напряжение в сети	220±22 В;
частота переменного тока	50±1 Гц.

## 8 ОТБОР ПРОБ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб".

Объем отбираемой пробы составляет не менее 100 см<sup>3</sup>. Пробу можно не консервировать, однако при наличии соединений серы иных форм (сульфиты, сульфиды, тиосульфаты) пробы должна быть проанализирована в течение 2 час.

## 9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: приготовление вспомогательных (п.3.4) и градуировочных растворов (п.9.1) и градуировка фотометра (спектрофотометра).

### 9.1 Приготовление градуировочных растворов

В шесть мерных колб вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают по 20 см<sup>3</sup> осадительного раствора по п.3.4.1 и затем в пять из них приливают по каплям 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см<sup>3</sup> рабочего раствора сульфат-иона с концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup>, что соответствует его содержанию 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мг в 50 см<sup>3</sup>, и затем содержимое всех колб (включая колбу, в которую сульфат-ион не добавляли) разбавляют до метки дистиллированной водой.

Растворы перемешивают в течение 30 сек и через 5-10 мин измеряют оптическую плотность каждого раствора относительно раствора, приготовленного без сульфат-ионов.

*Примечание. Измерения для каждого раствора должны производиться строго в одно и то же время после добавления раствора сульфат-ионов.*

### 9.2 Построение градуировочного графика

Через 5-10 мин после приготовления растворов по п.9.1 измеряют оптическую плотность (не менее пяти отсчетов) полученных растворов при длине волны 600 - 670 нм в зависимости от спектральных характеристик светофильтра, входящего в комплект прибора. При использовании спектрофотометров измерения производят при длине волны 650 нм. Толщина поглощающего слоя - 30 или 50 мм, раствор сравнения - первый градуировочный раствор (без сульфат-иона).

Вычисляют среднее арифметическое полученных значений оптической плотности и строят градуировочный график в координатах оптическая плотность - содержание сульфат-ионов в растворах градуировочной серии, мг.

Рекомендуется для хранения и обработки градуировочного графика использовать возможности микропроцессора прибора и программы для ПЭВМ.

### 9.3 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при смене партий реагентов, но не реже одного раза в месяц. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в п.9.1). Измеряют оптическую плотность (не менее 5 измерений) и находят среднее арифметическое полученных значений

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

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

где  $X$  – результат контрольного измерения массовой концентрации сульфат-ионов в образце для градуировки;

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации сульфат-ионов в образце для градуировки;

$\sigma_{R_s}$  – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизии, установленное при реализации методики в лаборатории.

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

Значения  $\sigma_R$  приведены в Таблице 1.

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

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

## 10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Пробу сточной воды фильтруют через фильтр "синяя лента", отбрасывая первые порции фильтрата. Затем анализируют две аликовотные порции воды. Содержание сульфат-ионов в аликовотной порции должно составлять 0,2 - 1,5 мг, желательно 0,5 - 1,5 мг.

В три мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают по 20 см<sup>3</sup> осадительной смеси по п.3.4.1, затем в две из них по каплям вносят 1-20 см<sup>3</sup> анализируемой пробы. Содержимое всех колб быстро доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают в течение 30 сек и через 5-10 мин (точное значение времени выдержки должно быть таким же, как и при приготовлении градуировочных растворов) измеряют оптическую плотность растворов проб относительно раствора, приготовленного без введения пробы. Условия измерения оптической плотности те же, что и при построении градуировочной зависимости.

Вычисляют среднее арифметическое полученных значений оптической плотности для каждого из двух растворов проб и находят при помощи градуировочной зависимости содержание сульфат-ионов в отобранный аликовотной порции анализируемой пробы воды, мг.

*Примечание. Если содержание сульфат-ионов в аликовотной порции пробы оказывается менее 0,2 мг или более 1,5 мг, то анализ повторяют, изменив аликовотную порцию.*

## 11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию сульфата вычисляют по формуле:

$$X = 1000 \cdot Q/V$$

где X - массовая концентрация сульфат-ионов в пробе, мг/дм<sup>3</sup>;

Q - содержание сульфат-ионов в аликовотной порции пробы, найденное по градуировочному графику, мг;

$V$  - объем аликовтной порции пробы,  $\text{см}^3$ .

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

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

для которых выполняется следующее условие:

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

где  $t$  - предел повторяемости, значения которого приведены в Таблице 2.

Таблица 2

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

Диапазон измерений, $\text{мг}/\text{дм}^3$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $t$ , %
от 10 до 50 вкл.	17
св. 50 до 1000 вкл.	11

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

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в Таблице 3.

Таблица 3

**Значения предела воспроизводимости при вероятности  $P=0,95$**

Диапазон измерений, $\text{мг}/\text{дм}^3$	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $R$ , %
от 10 до 50 вкл.	22
св. 50 до 1000 вкл	17

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

## 12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

где  $\Delta$  - показатель точности методики.

Значение  $\Delta$  рассчитывают по формуле:  $\Delta = 0,01 \cdot b \cdot X_{cp}$ . Значение  $b$  приведено в таблице 1.

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

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

$\pm \Delta_s$  – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечивающее контроль стабильности результатов измерений.

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

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

## 13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

### 13.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = | X'_{\varphi} - X_{\varphi} - C_d |$$

где  $X'_{\varphi}$  – результат измерения массовой концентрации сульфат-ионов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11.

$X_{\varphi}$  – результат измерения массовой концентрации сульфат-ионов в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{n, X'}^2 + \Delta_{n, X_{\varphi}}^2},$$

где  $\Delta_{n, X'}$ ,  $\Delta_{n, X_{\varphi}}$  – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации сульфат-ионов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

**Примечание.** Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:  $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (2)$$

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

### **13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с применением образцов для контроля**

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

Результат контрольной процедуры  $K_x$  рассчитывают по формуле

$$K_x = | C_{\varphi} - C |$$

где  $C_{\varphi}$  – результат измерения массовой концентрации сульфат-ионов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11;

$C$  – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_a,$$

где  $\pm \Delta_a$  – характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

*Примечание.* Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:  $\Delta_a = 0,84 \cdot \Delta$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

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

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

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

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ**

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

620219, Екатеринбург,  
ГСП-824,  
ул. Красногорская, 4, каб. 224

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY»  
STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

Dept. 224, 4, Krasnogorskaya St.,  
620219, GSP-824, Ekaterinburg,  
Russia

Fax: (3432) 502-117  
Phone: (3432) 502-295  
E-mail: metro@unim.ru

**С В И Д Е Т Е Л Ь С Т В О № 224.01.03.341 / 2004  
C E R T I F I C A T E**

**об аттестации методики выполнения измерений**

**Методика выполнения измерений *массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом*.**

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

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществляется по результатам **метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений**.

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р=0.95), ±b, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ <sub>b</sub> , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ <sub>R</sub> , %
от 10 до 50 вкл.	20	6	8
св. 50 до 1000 вкл.	15	4	6

2. Диапазон измерений, значений пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности Р=0.95

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 10 до 50 вкл.	17	22
св. 50 до 1000 вкл.	11	17

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства: 23.12.2004

Зам. директора по научной работе  
**ДОКУМЕНТОВ**

**С.В. Медведевских**