ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 55684— 2013 (ИСО 8467:1993)

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Метод определения перманганатной окисляемости

(ISO 8467:1993, Water quality — Determination of permanganate index, MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» (ООО «Протектор») совместно с Закрытым акционерным обществом «Центр исследования и контроля воды» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 октября 2013 г. № 1320-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 8467:1993 «Качество воды. Определение перманганатного индекса» (ISO 8467:1993 «Water quality — Determination of permanganate index», MOD) путем:

- введения дополнительных положений, фраз и слов в текст настоящего стандарта для учета потребностей национальной экономики Российской Федерации и особенностей российской национальной стандартизации, выделенных в тексте настоящего стандарта курсивом;
- изменения структуры. Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой указанного международного стандарта приведено в дополнительном приложении ДБ.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте, приведены в дополнительном приложении ДВ

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Декабрь 2019 г.

Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.gost.ru)

© ISO, 1993 — Все права сохраняются
© Стандартинформ, оформление, 2014, 2019

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения ... 1
2 Нормативные ссылки ... 1
3 Термины и определения ... 2
4 Отбор проб ... 2
5 Сущность метода ... 3
6 Требования к условиям проведения измерений ... 3
7 *Средства измерений, вспомогательное* оборудование, реактивы, *материалы* ... 3
8 *Подготовка к выполнению измерений* ... 4
9 Порядок проведения измерений ... 7
10 Обработка результатов измерений ... 8
11 Метрологические характеристики ... 8
12 *Контроль показателей качества результатов измерений* ... 9
13 Оформление результатов измерений ... 9
Приложение ДА (справочное) Результаты межлабораторных испытаний ... 10
Приложение ДБ (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта ... 11
Приложение ДВ (справочное) Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте ... 13
Библиография ... 15

Введение

Перманганатная окисляемость воды — общая концентрация потребляемого кислорода, соответствующая количеству иона перманганата, затраченного при обработке данным окислителем в определенных условиях определенной пробы воды.

Реакция окисления ионом перманганата может протекать как в кислой, так и в щелочной или в нейтральной среде. Наиболее полно реакция протекает в кислой среде, но при большом содержании хлорид-ионов в пробе перманганатную окисляемость определяют в нейтральной или в щелочной среде. Также на значение перманганатной окисляемости могут оказывать влияние такие восстанавливающие соединения, как соли железа (II), нитриты и сероводород.

Перманганатную окисляемость нельзя рассматривать как меру общего содержания органических веществ, так как многие органические соединения в этом случае окисляются лишь частично. Летучие вещества, испарение которых произошло до добавления перманганата *калия*, в данном стандарте не учтены.

Метод не рекомендуется для определения содержания органических веществ в сточных водах, для этой цели следует определять *химическое потребление кислорода* (ХПК) *по ГОСТ 31859—2012*.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Метод определения перманганатной окисляемости

Drinking water. Methods for the determination of permanganate index

Дата введения —2015—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду, в том числе воду, расфасованную в емкости, природную (поверхностную и подземную) воду и устанавливает титриметрический метод определения перманганатной *окисляемости* в диапазоне значений (в пересчете на *атомарный* кислород):

- от *0,5* до *10* мгО/дм^3 (без разбавления) — *способ А*;
- от *0,25* до *100,0* мгО/дм^3 — *способ Б*.

Примечания

1 Если ссылка на международный стандарт ИСО 8467:1993 имеется в международных договорах на поставку продукции, рекомендуется применять способ А.

2 В законодательно регулируемой сфере для определения перманганатной окисляемости используют способ Б.

Настоящий стандарт применим для определения *перманганатной окисляемости*, если в анализируемой пробе воды содержится не более 300 мг/дм^3 хлорид-ионов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 52109 Вода питьевая, расфасованная в емкости. Общие технические условия

ГОСТ Р 52361 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

ГОСТ Р 52501 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия

ГОСТ ИСО/МЭК 17025 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий[1)]

ГОСТ 17.1.5.05 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 4204 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 5777 Калий марганцовокислый технический. Технические условия

ГОСТ 5839 Реактивы. Натрий щавелевокислый. Технические условия

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

[1)] Действует ГОСТ ISO/IEC 17025—2019.

Издание официальное

ГОСТ 14919 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 22180 Реактивы. Кислота щавелевая. Технические условия

ГОСТ 25151 Водоснабжение. Термины и определения

ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 27065 Качество вод. Термины и определения

ГОСТ 27384 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств

ГОСТ 27752 Часы электронно-механические кварцевые настольные, настенные и часы-будильники. Общие технические условия

ГОСТ 28311 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 28498 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 29169 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29251 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 30813 Вода и водоподготовка. Термины и определения

ГОСТ 31859 Вода. Метод определения химического потребления кислорода

ГОСТ 31861 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 31862 Вода питьевая. Отбор проб[1)]

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 25151, ГОСТ 27065 и ГОСТ 30813, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1

перманганатная *окисляемость* *(permanganate index): Химическое потребление кислорода* при обработке пробы воды перманганатным ионом при определенных условиях.

[ГОСТ 30813, статья 45]

3.2

холостой опыт *(blank experiment): Проведение процедуры анализа вещества или материала объекта аналитического контроля без аналитической пробы.*

[ГОСТ Р 52361, статья 31]

4 Отбор проб

4.1 Пробы воды отбирают по ГОСТ 31861, ГОСТ 31862 и ГОСТ 17.1.5.05 в стеклянные емкости. Минимальный объем пробы 200 см^3.

4.2 В отобранную пробу (на месте отбора проб или при поступлении в лабораторию) добавляют 5 см^3 раствора серной кислоты по 8.3.1 *(способ А)* или 1 см^3 раствора серной кислоты по 8.4.1 (способ Б) из расчета на 1000 см^3 пробы и анализируют. Если анализ пробы воды проводят позднее,

[1)] Действует ГОСТ Р 56237—2014.

чем через 6 ч после отбора, то законсервированную *(подкисленную)* пробу хранят *в темноте* при температуре от 2 °С *до 8 °С, при этом* срок хранения пробы не более 48 ч. *Непосредственно перед проведением измерений пробу тщательно перемешивают.*

4.3 Отбор проб питьевой воды, расфасованной в емкости, сроки и условия хранения — по ГОСТ Р 52109.

5 Сущность метода

Сущность метода заключается в окислении *органических и неорганических веществ, присутствующих в* пробе *анализируемой воды* заданным количеством перманганата калия в сернокислой среде в процессе *нагревания, последующем* добавлении *оксалат-иона в виде* раствора оксалата натрия *(способ А) или* раствора *щавелевой кислоты (способ Б), и* титровании *его избытка* раствором перманганата калия.

Значение перманганатной окисляемости в пересчете на атомарный кислород определяется по количеству пошедшего на титрование перманганата калия.

6 Требования к условиям проведения измерений

6.1 При подготовке к выполнению измерений и при их проведении необходимо соблюдать условия, установленные в руководствах по эксплуатации или в паспортах средств измерений и вспомогательного оборудования.

Измерения объемов воды и растворов проводят при температуре окружающей среды от 15 °С до 25 °С.

6.2 Лаборатории, проводящие измерения, включая персонал, должны соответствовать требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025.

7 *Средства измерений, вспомогательное* оборудование, реактивы, *материалы*

Весы, обеспечивающие точность взвешивания со значением среднего квадратичного отклонения (СКО), не превышающим 0,3 мг, *с пределом допускаемой абсолютной погрешности* не более ±0,6 мг.

Стандартный образец (СО) перманганатной окисляемости воды с относительной погрешностью аттестованного значения не более ±1 % при Р = 0,95, например ГСО 7797—2000.

Бюретки *1-1-2-10-0,02 или 1-1-2-10-0,05 по ГОСТ 29251 или полуавтоматический цифровой титратор (цифровая бюретка) вместимостью 30 или 50 см^3 с шагом дозирования 0,01 см^3.*

Пипетки *градуированные 1-1-2-1, 1-1-2-5, 1-1-2-10, 1-1-2-25 или других типов и исполнений по ГОСТ 29227 или пипетки с одной меткой 2-2-1, 2-2-5, 2-2-10, 2-2-25, 2-2-50, 2-2-100 по ГОСТ 29169.*

Дозаторы пипеточные по ГОСТ 28311 переменного объема от 1 до 5 см^3 и от 2 до 10 см^3 с погрешностью дозирования не более 1 %.

Колбы мерные *2-1000-2 по ГОСТ 1770.*

Цилиндры мерные 1-100-2, 1-250-2, 1-500-2, 1-2000-2 по ГОСТ 1770.

Термометры жидкостные стеклянные по ГОСТ 28498 с диапазоном измерения температуры от 0 °С до 200 °С с ценой деления шкалы 0,5 °С.

Секундомер любого типа или таймер механический типа РВ-1-60Н или часы по ГОСТ 27752.

Пробирки длиной 150—200 мм, диаметром 25—35 мм и толщиной стенок от 0,5 до 1 мм (используют только для определения перманганатной окисляемости) *для титрования по способу А.*

Колбы конические по ГОСТ 25336 вместимостью 50, 100, 150, 250, 500 и 2000 см^3.

Водяная баня *достаточной вместимости и мощности* с устройством *(например, штативом)* для пробирок, обеспечивающая во всех пробирках *быстрый и равномерный* нагрев и поддержание температуры 96 °С — 98 °С *(для способа А).*

Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919 (для способа Б).

Шкаф сушильный любого типа, поддерживающий температуру от 50 °С до 200 °С с погрешностью не более ±5 °С.

Установка для перегонки воды (при необходимости дополнительной очистки дистиллированной воды от восстановителей).

Вода дистиллированная *по ГОСТ 6709 или вода для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501, степени 2, соответствующая требованиям 8.2.*

Натрий щавелевокислый (далее — оксалат натрия*) по ГОСТ 5839,* х. ч. или *стандарт-титр* (для способа А).

Калий марганцевокислый *(далее —* перманганат калия*) по ГОСТ 5777,* х. ч. *или стандарт-титр.*

Серная кислота *по ГОСТ 4204, х. ч.*

Щавелевая кислота по ГОСТ 22180, ч. д. а. или стандарт-титр (для способа Б).

Примечание — Допускается применять другие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы, в том числе импортные, с метрологическими и техническими характеристиками не ниже указанных.

8 Подготовка к выполнению измерений

8.1 Подготовка посуды

Новую *посуду* очищают кипячением *в течение 10 мин* с подкисленным раствором перманганата калия *на водяной бане (или электрической плитке) из расчета: 5,0 см³ раствора серной кислоты (см. 8.4.1) и 20 см³ раствора перманганата калия (см. 8.3.2) на 100 см³ дистиллированной воды.*

Чистоту посуды проверяют холостым опытом *(см. 9.2). Чистоту посуды признают удовлетворительной,* если *расход рабочего раствора* перманганата калия не превышает 0,1 см³ *— для способа А, и 0,5 см³ — для способа Б.*

8.2 Проверка качества и подготовка дистиллированной воды, не содержащей восстановителей

8.2.1 *Для способов А и Б* может быть использована дистиллированная вода, вода, очищенная с помощью установок обратного осмоса, или вода эквивалентной чистоты. Не рекомендуется использование деионизированной воды, полученной с помощью органических ионообменников.

Примечание — В случае отсутствия установок очистки воды в лаборатории дистиллированную воду очищают перегонкой в присутствии 10 см³ раствора серной кислоты (*см. 8.3.2*) и небольшого избытка (*до появления розовой окраски)* основного раствора перманганата калия *(см. 8.3.5)* на 1000 см³ дистиллированной воды. Первые 100 см³ дистиллята отбрасывают.

8.2.2 Перед использованием для способа А воду, полученную по 8.2.1, проверяют на отсутствие восстановителей холостым опытом (см. 9.2). Качество дистиллированной воды признают *удовлетворительным,* если *расход рабочего* раствора перманганата калия не превышает 0,1 см³.

8.2.3 Для способа Б дистиллированную воду, используемую для приготовления растворов, проверяют на наличие восстановителей по ГОСТ 6709 (подраздел 3.15).

Дистиллированную воду, не содержащую восстановителей (далее — дистиллированная вода) используют для приготовления растворов реактивов и при необходимости для разбавлений анализируемых проб воды.

8.2.4 Срок хранения дистиллированной воды в емкости с закрытой пробкой — не более 7 сут.

8.3 *Приготовление растворов для способа А*

8.3.1 *Приготовление* раствора серной кислоты *молярной концентрации* $c(H_2SO_4)$ 7,5 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 1000 см³, наполовину заполненную дистиллированной водой *(см. 8.2),* медленно при постоянном перемешивании добавляют 420 см³ концентрированной серной кислоты (см. раздел 7), дают содержимому остыть, после чего доводят *до метки* дистиллированной водой *и перемешивают.*

Срок хранения раствора серной кислоты при комнатной температуре — не более года.

8.3.2 *Приготовление* раствора серной кислоты *молярной концентрации* $c(H_2SO_4)$ 2,0 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 1000 см³, наполовину заполненную дистиллированной водой *(см. 8.2),* медленно при постоянном перемешивании добавляют 110 см³ концентрированной серной кислоты (см. раздел 7*),* после чего медленно добавляют *рабочий* раствор перманганата калия (см. 8.3.6) до получения стабильной бледно-розовой окраски. Дают содержимому остыть, после чего доводят *до метки* дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения раствора серной кислоты при комнатной температуре — не более года.

8.3.3 *Приготовление* основного раствора оксалата натрия *молярной концентрации* $c(Na_2C_2O_4)$ 0,05 моль/дм^3

Оксалат натрия *(см. раздел 7)* высушивают *в сушильном шкафу* при температуре (120 ± 5) °С *до постоянной массы (как правило,* в течение 2 ч).

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3, наполовину заполненную дистиллированной водой *(см. 8.2)*, добавляют 6,700 г высушенного оксалата натрия до его растворения, после чего доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения основного раствора оксалата натрия в темном месте *при комнатной температуре* — не более 6 мес.

Примечание — Допускается применение *стандарт-титра* оксалата натрия, *при этом приготовление основного раствора проводят в соответствии с прилагаемой инструкцией.*

8.3.4 Приготовление *рабочего* раствора оксалата натрия *молярной концентрации* $c(Na_2C_2O_4)$ 0,005 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3, наполовину заполненную дистиллированной водой (*см. 8.2*), пипеткой добавляют (100,00 ± 0,25) см^3 основного раствора оксалата натрия (см. 8.3.3), после чего доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения *рабочего* раствора оксалата натрия в темном месте *при комнатной температуре* — не более 14 сут.

8.3.5 *Приготовление* основного раствора перманганата калия *молярной концентрации* $c(KMnO_4)$ 0,02 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3, наполовину заполненную дистиллированной водой *(см. 8.2)*, добавляют (3,2 ± 0,1) г перманганата калия *(см. раздел 7)* и доводят до метки дистиллированной водой. Затем полученный раствор выдерживают *на водяной бане* при температуре от 90 °С до 95 °С в течение 2 ч, после чего охлаждают и выдерживают в темном месте *при комнатной температуре* не менее 2 сут. Затем сливают раствор в емкость из темного стекла.

Срок хранения основного раствора перманганата калия в емкости из темного стекла *при комнатной температуре — не более 2 мес.*

Примечание — Допускается применение стандарт-титра перманганата калия, при этом приготовление основного раствора проводят в соответствии с прилагаемой инструкцией.

8.3.6 *Приготовление рабочего* раствора перманганата калия *молярной концентрации* $c(KMnO_4)$ 2 ммоль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3, наполовину заполненную дистиллированной водой *(см. 8.2)*, пипеткой добавляют 100 см^3 основного раствора перманганата калия (см. 8.3.5), после чего доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения *рабочего* раствора перманганата калия в темном месте *при комнатной температуре* — не более *14 сут.*

Перед использованием аликвоту *рабочего* раствора перманганата калия анализируют в соответствии с требованиями 8.5.

8.4 Приготовление растворов для способа Б

8.4.1 Приготовление раствора серной кислоты в соотношении 1:3 по объему

В коническую колбу вместимостью 500 см^3, заполненную на 300 см^3 дистиллированной водой (см. 8.2), медленно при постоянном перемешивании добавляют 100 см^3 концентрированной серной кислоты (см. раздел 7), дают содержимому остыть (приблизительно до температуры 40 °С), после чего по каплям прибавляют рабочий раствор перманганата калия (см. 8.3.6) до появления бледно-розовой окраски.

Срок хранения раствора серной кислоты при комнатной температуре — не более года.

8.4.2 Приготовление раствора серной кислоты в соотношении 1:15 по объему

В коническую колбу вместимостью 2000 см^3 вносят 1500 см^3 дистиллированной воды (см. 8.2), затем медленно при постоянном перемешивании добавляют 100 см^3 концентрированной серной кислоты (см. раздел 7), дают содержимому остыть (приблизительно до температуры 40 °С), после чего по каплям прибавляют рабочий раствор перманганата калия (см. 8.3.6) до появления бледно-розовой окраски.

Срок хранения раствора серной кислоты при комнатной температуре — не более года.

8.4.3 Приготовление основного раствора щавелевой кислоты молярной концентрации $c(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$ 0,05 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3, наполовину заполненную раствором серной кислоты (см. 8.4.2), добавляют (6,300 ± 0,005) г щавелевой кислоты (см. раздел 7), после чего доводят до метки этим же раствором серной кислоты и перемешивают.

Срок хранения основного раствора щавелевой кислоты в темном месте при комнатной температуре — не более 6 мес.

Примечание — Допускается применение стандарт-титра щавелевой кислоты, при этом приготовление основного раствора проводят в соответствии с прилагаемой инструкцией.

8.4.4 Приготовление рабочего раствора щавелевой кислоты молярной концентрации $c(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$ 0,005 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3, наполовину заполненную раствором серной кислоты (см. 8.4.2), добавляют 100 см^3 основного раствора щавелевой кислоты (см. 8.4.3), после чего доводят до метки этим же раствором серной кислоты и перемешивают.

Срок хранения рабочего раствора щавелевой кислоты в темном месте при температуре от 2 °С до 8 °С — не более 14 сут.

8.5 Установление коэффициента поправки к *рабочему* раствору перманганата калия

8.5.1 Установление коэффициента поправки к *рабочему* раствору перманганата калия *проводят перед использованием его для титрования, а также в период хранения приготовленных растворов — не реже одного раза в 7 суток и при смене реактивов.*

8.5.2 Установление коэффициента поправки проводят следующим образом:

8.5.2.1 При титровании по способу А

В пробирку вносят (25,00 ± 0,25) см^3 дистиллированной воды, добавляют (5,00 ± 0,05) см^3 *(V_1) рабочего* раствора оксалата натрия (см. 8.3.4) *и (5,00 ± 0,05) см^3 раствора серной кислоты (см. 8.3.2) и осторожно перемешивают. Пробирку помещают в кипящую водяную баню,* нагревают до температуры (80 ± *10*) °С и титруют с использованием бюретки *рабочим* раствором перманганата калия (см. 8.3.6) до появления *бледно-*розовой окраски, сохраняющейся в течение 30 с. Регистрируют объем *рабочего* раствора перманганата калия, израсходованного на титрование (V_2, см^3).

Примечание — *Рабочие* растворы до их использования в следующем определении поправочного коэффициента к раствору перманганата калия желательно оставлять в пробирках.

8.5.2.2 При титровании по способу Б

В коническую колбу вместимостью 150 см^3 или 250 см^3 вносят 100 см^3 дистиллированной воды, добавляют 10 см^3 (V_1) рабочего раствора щавелевой кислоты (см. 8.4.4) и 5 см^3 раствора серной кислоты (см. 8.4.1). Смесь нагревают до кипения, снимают с плитки и через 2—3 мин титруют с использованием бюретки рабочим раствором перманганата калия (см. 8.3.6) до появления бледно-розовой окраски, сохраняющейся в течение 30 с.

8.5.3 Титрование проводят дважды и регистрируют объемы раствора перманганата калия, израсходованные на титрование. Если расхождение между двумя результатами титрования не превышает 0,05 см^3, то за результат титрования принимают среднее арифметическое из этих значений (V_2, см^3).

8.5.4 Коэффициент поправки К к рабочему раствору перманганата калия рассчитывают по формуле

$$K = \frac{V_1}{V_2}, \qquad (1)$$

где V_1 — объем рабочего раствора оксалата натрия — для способа А (в данном случае — 5,0 см^3), рабочего раствора щавелевой кислоты — для способа Б (в данном случае — 10,0 см^3) см^3;

V_2 — объем рабочего раствора перманганата калия, израсходованный на титрование, см^3.

8.5.5 Если коэффициент поправки к рабочему раствору перманганата калия отличается от 1,00 более чем на ±0,03, то раствор перманганата калия соответственно укрепляют (добавляют основной раствор перманганата калия по 8.3.5) или разбавляют дистиллированной водой.

8.6 Подготовка проб воды

Подготовку проб анализируемой воды проводят по 4.2.

Примечания

1 Добавление раствора серной кислоты проводят независимо от того, будет ли проба храниться до проведения измерений.

2 Перед взятием аликвоты пробы емкости с пробами встряхивают, чтобы содержимое перемешалось.

9 Порядок проведения измерений

9.1 *Основное определение*

9.1.1 *Проведение титрования по способу А*

В пробирку (см. 8.1) пипеткой вносят 25,0 см^3 пробы анализируемой воды *(см. 8.6)*, добавляют 5,0 см^3 раствора серной кислоты (см. 8.3.2) и осторожно перемешивают.

Пробирку помещают в кипящую водяную баню и выдерживают в течение (10 ± 2) мин, *затем к горячему раствору* добавляют 5,0 см^3 *рабочего* раствора перманганата калия (см. 8.3.6) и *выдерживают при нагревании еще 10 мин.*

Примечание — Если в процессе кипячения содержимое колбы потеряет розовую окраску или побуреет, определение повторяют с меньшим объемом анализируемой воды, доведенным до 25 см^3.

По истечении 10 мин *к горячему раствору* добавляют 5,0 см^3 *рабочего* раствора оксалата натрия (см. 8.3.4) и ждут, пока раствор не станет бесцветным.

Обесцвеченный горячий раствор титруют с использованием бюретки рабочим раствором перманганата калия (см. 8.3.6) до появления бледно-розовой окраски, сохраняющейся около 30 с. Регистрируют объем *рабочего* раствора перманганата калия, израсходованного на титрование (V_3, см^3).

9.1.2 Проведение титрования по способу Б

В коническую колбу вместимостью 150 см^3 или 250 см^3 (см. 8.1) вносят 100 см^3 тщательно перемешанной пробы анализируемой воды (см. 8.6), несколько капилляров (или стеклянных шариков, или кусочков пористого фарфора), добавляют 5,0 см^3 раствора серной кислоты (см. 8.4.1), 10 см^3 рабочего раствора перманганата калия (см. 8.3.6). Содержимое колбы нагревают на электрической плитке так, чтобы кипение наступило не позднее чем через 5—7 мин, и кипятят в течение (10 ± 2) мин, закрыв маленькой конической воронкой для уменьшения испарения.

Примечание — Если в процессе кипячения содержимое колбы потеряет розовую окраску или побуреет, определение повторяют с меньшим объемом анализируемой воды, доведенным до 100 см^3.

К горячему раствору добавляют 10 см^3 рабочего раствора щавелевой кислоты (см. 8.4.4). Обесцвеченный горячий раствор титруют с использованием бюретки рабочим раствором перманганата калия (см. 8.3.6) до появления бледно-розовой окраски, сохраняющейся около 30 с. Регистрируют объем рабочего раствора перманганата калия, израсходованного на титрование (V_3, см^3).

9.1.3 Пробу анализируют дважды, при этом расхождение между значениями объемов перманганата калия, израсходованных на титрование, не должно превышать 0,05 см^3. Если расхождение превышает указанное значение, то определение повторяют до получения допустимого расхождения результатов.

В случае многократного превышения указанного расхождения определения прерывают и выясняют причины превышений.

Если на титрование пробы израсходовано более 60 % (то есть более 7 см^3) рабочего раствора перманганата калия от добавленного *в пробу* количества *перманганата калия*, то пробу анализируемой воды разбавляют и повторяют определение.

9.2 *Холостой опыт*

Холостой опыт проводят параллельно с основным определением (см. 9.1):

- при титровании по способу А — как указано в 9.1.1, заменив пробу анализируемой воды на 25 см^3 дистиллированной воды по 8.2. Регистрируют объем *рабочего* раствора перманганата калия, израсходованного на титрование (V_0, см^3);

- при титровании по способу Б — как указано в 9.1.2, заменив пробу анализируемой воды на 100 см^3 дистиллированной воды по 8.2. Регистрируют объем *рабочего* раствора перманганата калия, израсходованного на титрование (V_0, см^3). Холостой опыт повторяют три раза. Расход рабочего раствора перманганата калия на холостой опыт не должен превышать 0,5 см^3.

10 Обработка результатов измерений

10.1 Перманганатную *окисляемость* в пересчете на *атомарный* кислород I_{Mn}, мгО/дм^3, рассчитывают по формуле

$$I_{Mn} = \frac{(V_3 - V_0) \cdot C \cdot K \cdot 5 \cdot M}{V_4}, \quad (2)$$

где V_3 — объем *рабочего* раствора перманганата калия, израсходованного на титрование аликвоты пробы анализируемой воды *(для способа А — см. 9.1.1; для способа Б — см. 9.1.2)*, см^3;

V_0 — объем *рабочего* раствора перманганата калия, израсходованного на титрование при холостом опыте (см. 9.2), см^3, при этом в случае титрования по способу Б используют среднеарифметическое значение;

С — концентрация рабочего раствора перманганата калия (см. 8.3.6), ммоль/дм^3;

К — коэффициент поправки к рабочему раствору перманганата калия (см. 8.5);

5 — стехиометрический коэффициент;

М — атомная масса кислорода для пересчета на *атомарный* кислород, *равная 8, г О/моль*;

V_4 — объем пробы анализируемой воды, взятый для титрования, см^3.

Числовое значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и абсолютное значение характеристики погрешности, выраженное в мгО/дм^3 и округленное до двух значащих цифр.

10.2 За результат измерений перманганатной окисляемости X, мгО/дм^3, принимают среднеарифметическое значение из результатов двух параллельных измерений (I_{Mn1}; I_{Mn2}) при выполнении условия

$$200\frac{|I_{Mn1} - I_{Mn2}|}{I_{Mn1} + I_{Mn2}} \le r, \quad (3)$$

где *r* — предел повторяемости (см. таблицу 1), %;

I_{Mn1} и I_{Mn2} — *результаты параллельных определений, мгО/дм^3.*

При невыполнении условия (3) используют методы проверки приемлемости результатов параллельных измерений и установления окончательного результата измерений согласно 5.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Примечание — При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в двух лабораториях, проводят по ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (раздел 5) с использованием значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 1.

10.3 При необходимости определения перманганатной окисляемости воды с учетом наличия в ней неорганических восстанавливающих веществ, что характерно для подземных вод, определяют в ней отдельно содержание ионов железа (II), сероводорода, сульфид-ионов, нитрит-ионов по аттестованным методикам измерений.

При этом, если в анализируемой пробе на каждый миллиграмм перманганатной окисляемости приходится более 0,6 мг двухвалентного железа и (или) 0,2 мг нитрит-ионов, и (или) содержание сульфид-ионов (сероводорода) выше 0,1 мг/дм^3, то содержание указанных ионов, пересчитанное на окисляемость, вычитают из найденного значения перманганатной окисляемости воды.

Примечание — При пересчете на кислород используют следующие значения: 1 мг сероводорода соответствует 0,47 мг атомарного кислорода; 1 мг нитритов соответствуют 0,35 мг атомарного кислорода; 1 мг железа (II) соответствует 0,14 мг атомарного кислорода.

11 Метрологические характеристики

11.1 Использованию способа А по настоящему стандарту в лаборатории должно предшествовать установление неопределенности измерений по [2] или [3]. При этом полученные численные значения расширенной неопределенности измерений при коэффициенте охвата k = 2 не должны превышать численных значений норм погрешности, установленных ГОСТ 27384.

Информация о результатах проведенных межлабораторных испытаний *при определении перманганатной окисляемости по способу А (см. 9.1.1)* приведена в приложении ДА.

11.2 Определение перманганатной окисляемости способом Б обеспечивает получение результатов измерений с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 1, при доверительной вероятности P = 0,95.

Таблица 1 — Метрологические характеристики для способа Б

Диапазон измерений перманганатной окисляемости (в пересчете на атомарный кислород), мгО/дм³	*Предел повторяемости (относительное значение расхождения между двумя результатами параллельных определений, полученными в условиях повторяемости при P = 0,95) r, %*	*Предел воспроизводимости (относительное значение расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при P = 0 95) R, %*	*Показатель точности (границы* относительной погрешности при вероятности P = 0,95) ± δ, %*
От 0,25 до 2,0 включ.	20	28	20
Св. 2,0 » 100 »	8	14	10
** Установленные численные значения границ относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата k = 2.*			

12 Контроль показателей качества результатов измерений

Контроль показателей качества результатов измерений в лаборатории предусматривает проведение контроля стабильности результатов измерений с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (раздел 6) или [1]. Для приготовления средства контроля рекомендуется использовать СО перманганатной окисляемости воды (см. раздел 7).

13 Оформление результатов измерений

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025, при этом протокол испытаний должен содержать:

- ссылку на настоящий стандарт *с указанием определяемого показателя и способа определения*;
- отступления от установленной методики или другие обстоятельства, способные повлиять на результаты, в том числе по 10.3;
- результаты определений, выраженные в мгО/дм³.

Результаты измерений (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего стандарта) представляют в виде

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мгО/дм}^3 \text{ либо } \overline{X} \pm U, \text{ мгО/дм}^3, \quad (4)$$

где $\overline{X}$ — *результат измерений, полученный в соответствии с 10.2, мгО/дм³;*

Δ — *границы абсолютной погрешности измерений (P = 0,95), мгО/дм³, рассчитываемые по формуле*

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}, \quad (5)$$

где δ — *границы относительной погрешности по 11.1 или по таблице 1, %;*

U — *расширенная неопределенность при коэффициенте охвата k = 2, мгО/дм³, рассчитываемая по формуле*

$$U = 0{,}01 \cdot U_{отн} \cdot \overline{X}, \quad (6)$$

где $U_{отн}$ — *относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата k = 2 по 11.1 или по таблице 1, %.*

Допускается результат измерений представлять в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_{лаб}, \text{ мгО/дм}^3 \quad (7)$$

при условии $\Delta_{лаб} < \Delta$, *где* $\Delta_{лаб}$ — *значение показателя точности измерений (доверительные границы абсолютной погрешности измерений для доверительной вероятности P = 0,95), установленное при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений; или*

$$\overline{X} \pm U_{лаб}, \text{ мгО/дм}^3 \quad (8)$$

при условии $U_{лаб} < U$, *где* $U_{лаб}$ — *значение расширенной неопределенности, установленное при реализации настоящего метода в лаборатории с учетом [2] или [3] и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений в лаборатории.*

Приложение ДА
(справочное)

Результаты межлабораторных испытаний

ДА.1 Результаты проведенных межлабораторных испытаний, указанные в *ИСО 8467:1993 при определении перманганатной окисляемости по способу А*, приведены в таблице ДА.1.

Таблица ДА.1 — Внутрилабораторное стандартное отклонение

Проба	Значение перманганатной *окисляемости*, мг/дм^3	Стандартное отклонение, мг/дм^3	Число степеней свободы
Водопроводная вода[1)]	1,28—1,94	0,06—0,21	10
Резорцин[2)] (1,0 мг/дм^3)	1,63—2,04	0,06—0,20	10
Резорцин[2)] (6,0 мг/дм^3)	9,32—10,28	0,07—0,27	10
Различные необработанные и водопроводные воды[3)]	0,23—8,17	0,05—0,60	До 10

[1)] В эксперименте принимали участие 6 лабораторий.
[2)] В эксперименте принимали участие 7 лабораторий.
[3)] В эксперименте принимали участие 5 лабораторий.

ДА.2 Результаты серии измерений *перманганатной окисляемости*, проведенных в одной лаборатории, приведены в таблице ДА.2.

Таблица ДА.2 — Общее стандартное отклонение

Проба	Значение перманганатной *окисляемости*, мг/дм^3	Стандартное отклонение, мг/дм^3	Число степеней свободы
Резорцин[1)] (1,0 мг/дм^3)	1,83	0,10	20
Резорцин[1)] (6,0 мг/дм^3)	9,95	0,12	23

[1)] Общее стандартное отклонение определяли в одной лаборатории на основе нескольких серий измерений.

Приложение ДБ
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта

ДБ.1 Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта ИСО 8467:1993 приведено в таблице ДБ.1. Указанное в таблице ДБ.1 изменение структуры национального стандарта Российской Федерации относительно структуры примененного международного стандарта обусловлено приведением в соответствие требованиям, установленным в ГОСТ Р 1.7.

Таблица ДБ.1

Структура настоящего стандарта			Структура международного стандарта ИСО 8467:1993		
Раздел 1			Раздел 1		
Раздел 2			Раздел 2		
Раздел 3			Раздел 3		
Разделы	Пункты	Подпункты	Подразделы	Пункты	Подпункты
3	3.1	—	3.1	—	—
Раздел 5			Раздел 4		
Разделы 6, 7			Раздел 5		
Разделы	Пункты	Подпункты	Подразделы	Пункты	Подпункты
6	—	—	5.1	—	—
	7.3.1	—	5.2	—	—
	7.3.2	—	5.3	—	—
7	7.5.1	—	5.4	—	—
	7.5.2	—	5.5	—	—
	7.7.1	—	5.6	—	—
	7.8.1	—	5.7	—	—
Раздел 6			Раздел 6		
Разделы	Пункты	Подпункты	Подразделы	Пункты	Подпункты
	—	—	6.1	—	—
	—	—	6.2	—	—
6	—	—	6.3	—	—
	—	—	6.4	—	—
	—	—	6.5	—	—
Раздел 4			Раздел 7		
Раздел 8			Раздел 8		
Разделы	Пункты	Подпункты	Подразделы	Пункты	Подпункты
7	7.1	—	8.1	—	—
8	8.5	—	8.2	—	—
Разделы	Пункты	Подпункты	Подразделы	Пункты	Подпункты
8	8.1.1	—	8.3	—	—
	8.2	—	8.4	—	—
	8.3.1	—	8.5	—	—
Раздел 9			Раздел 9		
Разделы	Пункты	Подпункты	Подразделы	Пункты	Подпункты
9	9.1	—	9.1	—	—

Окончание таблицы ДБ.1

Структура настоящего стандарта			Структура международного стандарта ИСО 8467:1993		
10	10.2	—	9.2	—	—
Приложение ДА.1		ДА.1	—	9.2.1	—
		ДА.2	—	9.2.2	—
Раздел 12			Раздел 10		
Приложение ДБ.1		ДБ.1	—		—
Приложение ДВ.1		—	—		—
Библиография		—	—		—

Приложение ДВ
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте

Таблица ДВ.1

Обозначение ссылочного национального, межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002	IDT	ISO 5725-6—1994 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике»
ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987)	MOD	ISO 3696:1987 «Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний»
ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009	IDT	ISO/IEC 17025—2005 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий»
ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042:1998, ИСО 4788:1980)	MOD	ISO 1042:1998 «Посуда лабораторная стеклянная. Мерные колбы с одной меткой»
		ISO 4788:1980 «Посуда лабораторная стеклянная. Градуированные мерные цилиндры»
ГОСТ 4204—77	NEQ	ISO 6353-2:1983 «Реактивы для химического анализа. Часть 2. Технические условия. Первая серия»
ГОСТ 22180—76	NEQ	ISO 6353-2:1983 «Реактивы для химического анализа. Часть 2. Технические условия. Первая серия»
ГОСТ 28498—90	NEQ	ISO 386:1977 «Термометры жидкостные стеклянные лабораторные. Принципы проектирования, конструирования и использования»
		ISO 1770:1981 «Термометры палочные общего назначения»
		ISO 1771:1981 «Термометры с закрытой шкалой общего назначения»
ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77)	MOD	ISO 648:1977 «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой»
ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81)	MOD	ISO 835-1:1981 «Посуда лабораторная стеклянная. Мерные пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования»
ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84)	MOD	ISO 385-1:1984 «Стеклянная лабораторная посуда. Бюретки. Часть 1. Общие требования»
ГОСТ 30813—2002	NEQ	ISO 6107-1:2004 «Качество воды. Словарь. Часть 1» ISO 6107-2:2006 «Качество воды. Словарь. Часть 2» ISO 6107-3:1993 «Качество воды. Словарь. Часть 3» ISO 6107-4:1993 «Качество воды. Словарь. Часть 4» ISO 6107-5:2004 «Качество воды. Словарь. Часть 5» ISO 6107-6:2004 «Качество воды. Словарь. Часть 6» ISO 6107-7:2006 «Качество воды. Словарь. Часть 7» ISO 6107-8:1993 «Качество воды. Словарь. Часть 8»
ГОСТ 31859—2012	NEQ	ISO 15705:2002 «Качество воды. Определение индекса химического потребления кислорода. Маломасштабный метод герметичных пробирок»

Окончание таблицы ДВ.1

Обозначение ссылочного национального, межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ 31861—2012	NEQ	ISO 5667-1:2006 «Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по составлению программы отбора проб»
		ISO 5667-2:1991 «Качество воды. Отбор проб. Часть 2. Руководство по методам отбора проб»
		ISO 5667-3:2003 «Качество воды. Отбор проб. Часть 3. Руководство по хранению и обращению с пробами»
ГОСТ 31862—2012	MOD	ISO 5667-5:1991 «Качество воды. Отбор проб. Часть 5. Руководство по отбору проб питьевой воды и воды, используемой в производстве пищевых продуктов и напитков»

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты;
- MOD — модифицированные стандарты;
- NEQ — неэквивалентные стандарты.

Библиография

[1] РМГ 76—2004 *Рекомендации по межгосударственной стандартизации «Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа». Приняты Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 26 от 08.12.2004)*

[2] *Руководство ЕВРОХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях». 2-е издание, 2000, пер. с англ. — СПб, ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002.*

[3] Р 50.1.060—2006 *Рекомендации по стандартизации «Государственная система обеспечения единства измерений. Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений». Приняты Ростехрегулированием, 2006 г.*

УДК 63:544:632:006.354 ОКС 13.060.50

Ключевые слова: питьевая вода, поверхностная вода, подземная вода, вода, расфасованная в емкости, перманганатная окисляемость, испытание

Редактор *Н.Е. Рагузина*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *Е.О. Асташина*

Сдано в набор 03.12.2019. Подписано в печать 06.12.2019. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,90.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» для комплектования Федерального информационного фонда стандартов, 117418 Москва. Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
www.gostinfo.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru