МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.420–
2019

БИОХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ВОДАХ
Методика измерений титриметрическим и амперометрическим методами

Ростов-на-Дону
2020

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.А. Андреев, канд. хим. наук (руководитель разработки), Е.С. Килейнова (ответственный исполнитель), Т.С. Евдокимова, А.А. Назарова, канд. хим. наук

3 СОГЛАСОВАН:

- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 25.12.2019;
- с Управлением мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды (УМСЗ) Росгидромета 27.12.2019

4 УТВЕРЖДЁН Руководителем Росгидромета 30.12.2019.
ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 05.02.2020 № 48

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ».
Свидетельство об аттестации методики измерений № 420.RA.RU.311345–2019 от 30.12.2019

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации ФГБУ «НПО «Тайфун» 20.01.2020.
ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА РД 52.24.420–2019

7 ВЗАМЕН РД 52.24.420-2006 «Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений скляночным методом»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2030 год.
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2019

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 3
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам 4
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 4
4.2 Реактивы и материалы 6
5 Метод измерений 7
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 8
7 Требования к квалификации операторов 8
8 Требования к условиям измерений 8
9 Подготовка к выполнению измерений 8
9.1 Отбор и хранение проб 8
9.2 Установление точной вместимости кислородных склянок 9
9.3 Подготовка анализатора растворённого кислорода 9
9.4 Приготовление растворов 10
9.5 Проверка чистоты, очистка растворов и реактивов 14
9.6 Установление точной молярной концентрации раствора тиосульфата натрия 15
10 Порядок выполнения измерений 16
11 Обработка результатов измерений 20
12 Оформление результатов измерений 21
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 21
13.1 Общие положения 21
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 22
13.3 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 22
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 24
Приложение А (обязательное) Равновесная концентрация растворённого кислорода в дистиллированной воде в зависимости от температуры воды 25
Библиография 26

Введение

Находящиеся в воде микроорганизмы в процессе своей жизнедеятельности используют растворённый в воде кислород для биохимического окисления органических соединений, в том числе загрязняющих веществ. В соответствии с ГОСТ 27065 количество растворённого кислорода, потребляемого за установленное время и в определённых условиях при биохимическом окислении содержащихся в воде органических веществ, называется биохимическим потреблением кислорода (далее – БПК). Этот показатель является некоторой условной мерой загрязнения вод органическими соединениями, в особенности достаточно легко подвергающимися биохимической деградации.

Скорость биодеградации органических загрязняющих веществ зависит от множества факторов. В среднем можно полагать, что при 20 °С за 5 сут окисляется около 70 % соединений, за 10 и 20 сут – соответственно 90 % и 99 %. Однако рядом исследований показано, что данные соотношения сильно условны. Для практических целей полное окисление слишком длительно и его, как правило, не используют. При неполном окислении органических веществ для сопоставимости значений БПК его определение должно проводиться в стандартных условиях. В качестве таковых приняты следующие: продолжительность инкубации 5 сут, температура (20±1) °С, отсутствие доступа света и воздуха. Потребление кислорода, определённое при этих условиях, называется пятисуточным биохимическим потреблением кислорода (далее – $БПК_5$). Его находят как разность между содержанием кислорода в анализируемой пробе воды до и после инкубации.

При определении $БПК_5$ необходимо также соблюдать условия, при которых количество кислорода в пробе в течение инкубации соответствовало бы его потреблению. Это зависит от таких факторов, как степень разбавления проб с большим биохимическим потреблением кислорода, применение одной и той же разбавляющей воды и способ обработки пробы воды. Содержание кислорода в анализируемой исходной или разбавленной пробе должно оставаться в течение всего времени инкубации таким, чтобы были обеспечены хорошие условия для протекания аэробных биохимических процессов. Для этого необходимо, чтобы анализируемая проба или смесь пробы с разбавляющей водой перед определением содержали равновесную с воздухом массовую концентрацию растворённого кислорода (9,09 мг/дм^3 при 20 °С), при этом минимальное потребление кислорода было не менее 2 мг/дм^3, а оставшаяся спустя 5 сут концентрация кислорода – не менее 3 мг/дм^3.

Значение показателя $БПК_5$ согласно гигиеническим требованиям к охране поверхностных вод не должно превышать 2 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

БИОХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ВОДАХ
Методика измерений титриметрическим и амперометрическим методами

Дата введения – 2020–11–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) $БПК_5$ в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим (вариант 1) и амперометрическим (вариант 2) методами при содержании органических веществ, эквивалентном потреблению кислорода в диапазоне от 1,00 до 120 мг/дм^3. При значении $БПК_5$ более 6,0 мг/дм^3 определение следует проводить при соответствующем разбавлении пробы.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы нормативные ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 8.234–2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Меры вместимости стеклянные. Методика поверки

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ 83–79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 435–77 Реактивы. Марганец (II) сернокислый 5-водный. Технические условия

ГОСТ 612–75 Реактивы. Марганец (II) хлористый 4-водный. Технические условия

ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2493–75 Реактивы. Калий фосфорнокислый двузамещенный 3-водный. Технические условия

ГОСТ 3118–77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4204–77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4220–75 Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия

ГОСТ 4232–74 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 4328–77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 8422–76 Реактивы. Натрий йодистый 2-водный. Технические условия

ГОСТ 9147–80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 10163–76 Реактивы. Крахмал растворимый. Технические условия

ГОСТ 14919–83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 20015–88 Хлороформ. Технические условия

ГОСТ 24363–80 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 27065–86 Качество вод. Термины и определения

ГОСТ 27068–86 Реактивы. Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный. Технические условия

ГОСТ 28498–90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 29169–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29251–91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 3773–72 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 4147–74 Реактивы. Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4172–76 Реактивы. Натрий фосфорнокислый двузамещенный 12-водный. Технические условия

ГОСТ 4198–75 Реактивы. Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия

ГОСТ 4523–77 Реактивы. Магний сернокислый 7-водный. Технические условия

ГОСТ 11773–76 Реактивы. Натрий фосфорно-кислый двузамещенный. Технические условия

ГОСТ OIML R 76-1–2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 55878–2013 Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия

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

МИ 2881–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

Примечание – При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных нормативных документов:

- стандартов – в информационной системе общего пользования – на официальном сайте федерального органа исполнительной власти в сфере стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год;

- нормативных документов по метрологии – по ежегодно издаваемому «Перечню нормативных документов в области метрологии», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года.

Если ссылочный нормативный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться заменённым (изменённым) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведённых в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений по варианту 1, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений $БПК_5$, X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 1,00 до 120 включ.	0,046·X	0,09·X	0,16·X	0,28·X

Таблица 2 – Диапазон измерений по варианту 2, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений $БПК_5$, X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 1,00 до 120 включ.	0,045·X	0,12·X	0,08·X	0,25·X

Предел обнаружения $БПК_5$ титриметрическим методом 0,5 мг/дм^3.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;

– оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228–2008 или ГОСТ OIML R 76-1–2011, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

4.1.2 Весы неавтоматического действия (лабораторные) высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228–2008 или ГОСТ OIML R 76-1–2011, действительная цена деления (шкалы) 0,001 г или 0,01 г.

4.1.3 Анализатор растворённого кислорода, БПК-тестер, кислородомер или оксиметр любого типа (Марк-302Э, Марк-302Т,

Марк-409А, Марк-3010, Марк-303Т, Марк-303Э, Экотест-2000, серии Анион 7040, Эксперт 009 и др.) с абсолютной погрешностью измерения массовой концентрации растворённого кислорода не более 0,5 мг/дм^3.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава раствора $БПК_5$ ГСО 8048–94 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 5 %.

4.1.5 Термометр жидкостный стеклянный по ГОСТ 28498–90 с погрешностью измерений ±0,2 °С.

4.1.6 Барометр-анероид метеорологический БАММ-1 по ТУ 25-11.1513 [1] (для измерений по варианту 2).

4.1.7 Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770–74, вместимостью: 100 см^3 – 1 шт., 500 см^3 – 2 шт., 1000 см^3 – 1 шт.

4.1.8 Бюретки 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 29251–91, вместимостью: 10 см^3 – 1 шт., 25 см^3 – 1 шт. (для измерений по варианту 1).

4.1.9 Пипетки градуированные 2-го класса точности, типа 1 и 3, исполнения 1 и 2 по ГОСТ 29227–91, вместимостью: 1 см^3 – 5 шт., 2 см^3 – 2 шт., 5 см^3 – 4 шт., 10 см^3 – 2 шт.

4.1.10 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29169–91, вместимостью: 5 см^3 – 1 шт., 10 см^3 – 2 шт., 50 см^3 – 2 шт., 100 см^3 – 1 шт.

4.1.11 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770–74, вместимостью: 10 см^3 – 1 шт., 50 см^3 – 1 шт., 100 см^3 – 1 шт., 250 см^3 – 1 шт., 500 см^3 – 1 шт., 1000 см^3 – 1 шт.

4.1.12 Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336–82, вместимостью: 100 см^3 – 6 шт. (для измерений по варианту 1), 2000 см^3 – 2 шт.

4.1.13 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336–82, вместимостью: 50 см^3 – 1 шт., 100 см^3 – 1 шт., 150 см^3 – 1 шт., 250 см^3 – 1 шт., 600 см^3 – 1 шт., 1000 см^3 – 1 шт.

4.1.14 Трубка хлоркальциевая типа ТХ-П исполнения 1 по ГОСТ 25336–82 диаметром 13 или 17 мм (для измерений по варианту 1).

4.1.15 Стаканчики для взвешивания СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336–82 – 2 шт.

4.1.16 Склянки с притёртыми пробками (кислородные) для проб воды вместимостью от 100 до 300 см^3 (или склянки БПК).

4.1.17 Воронка лабораторная типа В по ГОСТ 25336–82 диаметром 75 мм.

4.1.18 Воронка Бюхнера № 2 или № 3 по ГОСТ 9147–80 (для измерений по варианту 1).

4.1.19 Колба с тубусом исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336–82, вместимостью 250 или 500 см^3 (для измерений по варианту 1).

4.1.20 Термостат для проб, поддерживающий температуру (20±1) °С.

4.1.21 Насос вакуумный любого типа (для измерений по варианту 1).

4.1.22 Палочка стеклянная.

4.1.23 Отрезок гибкой пластиковой трубки длиной от 60 см (сифон).

4.1.24 Посуда стеклянная (в том числе из тёмного стекла) и пластиковая для хранения проб и растворов реактивов, вместимостью 0,1; 0,5; 1,0 $дм^3$.

4.1.25. Шпатель.

4.1.26 Кристаллизатор.

4.1.27 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336–82.

4.1.28 Мешалка магнитная по ТУ 25-11-834 [2] (для измерений по варианту 2).

4.1.29 Перемешивающие элементы (магнитные стержни) – 6 шт. (для измерений по варианту 2).

4.1.30 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.31 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919–83.

4.1.32 Скальпель.

4.1.33 Стекло часовое диаметром 45 мм.

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

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Марганец (II) хлористый 4-водный (хлорид марганца) по ГОСТ 612–75, ч.д.а., или марганец (II) сернокислый 5-водный (сульфат марганца) по ГОСТ 435–77, ч.д.а. (допустимо ч.) (для измерений по варианту 1).

4.2.2 Калий йодистый (йодид калия) по ГОСТ 4232–74, ч.д.а., или натрий йодистый 2-водный (йодид натрия) по ГОСТ 8422–76, ч.д.а. (для измерений по варианту 1).

4.2.3 Калий двухромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220–75, х.ч., или стандарт-титр калий двухромовокислый с молярной концентрацией $c(1/6K_2Cr_2O_7)$=0,1 моль/$дм^3$ по ТУ 2642-001-33813273 [3] (для измерений по варианту 1).

4.2.4 Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) 5-водный по ГОСТ 27068–86, ч.д.а., или стандарт-титр натрий серноватистокислый 5-водный с молярной концентрацией $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$=0,1 моль/$дм^3$ по ТУ 2642-001-33813273 [3] (для измерений по варианту 1).

4.2.5 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328–77, ч.д.а. или калия гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363–80, ч.д.а. (для измерений по варианту 1).

4.2.6 Натрий углекислый (карбонат натрия) по ГОСТ 83–79, ч.д.а. (для измерений по варианту 1).

4.2.7 Кислота соляная по ГОСТ 3118–77, ч.д.а., или кислота серная по ГОСТ 4204–77, ч.д.а. (для измерений по варианту 1)

4.2.8 Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773–72, ч.д.а.

4.2.9 Железо (III) хлорид 6-водный (хлорид железа) по ГОСТ 4147–74, ч.д.а.

4.2.10 Калий фосфорнокислый однозамещённый (дигидрофосфат калия) по ГОСТ 4198–75, ч.д.а., или калий фосфорнокислый двузамещённый (гидрофосфат калия) 3-водный по ГОСТ 2493–75, ч.д.а., или натрий фосфорно-кислый двузамещённый (гидрофосфат натрия) по ГОСТ 11773–76, ч.д.а., или натрий фосфорнокислый двузамещённый 12-водный по ГОСТ 4172–76, ч.д.а.

4.2.11 Кальций хлористый (хлорид кальция) обезвоженный по ТУ 6-09-4711 [4] (для эксикатора), ч.

4.2.12 Магний сернокислый 7-водный (сульфат магния) по ГОСТ 4523–77, ч.д.а.

4.2.13 Хлороформ по ГОСТ 20015–88, очищенный (для измерений по варианту 1).

4.2.14 Салициловая кислота фармакопейная (для измерений по варианту 1).

4.2.15 Крахмал растворимый по ГОСТ 10163–76, ч.д.а. (для измерений по варианту 1).

4.2.16 Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный по ГОСТ Р 55878–2013 любого сорта (для измерений по варианту 1).

4.2.17 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

4.2.18 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» и «синяя лента» по ТУ 6-09-1678 [5] (для измерений по варианту 1).

4.2.19 Универсальная индикаторная бумага (pH от 0 до 12) по ТУ 2642-054-23050963 [6] (для измерений по варианту 1).

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

5 Метод измерений

Определение $БПК_5$ основано на измерении массовой концентрации растворённого кислорода, потребляемого пробой воды в течение 5 сут инкубации при стандартных условиях: 20 °С, без доступа воздуха и света.

Измерение массовой концентрации растворённого кислорода в пробах воды до инкубации и после неё по варианту 1 проводят методом йодометрического титрования, по варианту 2 – с помощью анализатора растворённого кислорода амперометрическим методом.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим или средним профессиональным образованием, имеющих стаж работы в лаборатории не менее 6 мес и освоивших методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Отбор проб для определения $БПК_5$ производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ 31861. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 31861.

9.1.2 Значение $БПК_5$ зависит от особенностей химических и биохимических процессов, протекающих в пробе в промежутке времени между её отбором и началом анализа. Пробы для определения $БПК_5$ консервировать не допускается, поэтому сразу же после отбора пробы воды выполняют измерения в соответствии с 10. Если это невозможно, то отбирают пробу воды в склянку тёмного стекла, заполняя её до

краёв, и закрывают пробкой, плотно прилегающей к горлышку склянки. Объём отбираемой пробы должен быть не менее 1,0 дм^3. Срок хранения проб при температуре не выше 4 °С не более 4 ч.

9.2 Установление точной вместимости кислородных склянок

Сухие чистые кислородные склянки вместимостью от 100 до 300 см^3 и склянку с дистиллированной водой для их заполнения выдерживают в помещении с лабораторными весами не менее 1 ч. Измеряют температуру воды для определения коэффициента k по таблице 3 для расчёта вместимости склянки по формуле (1).

Для установления точной вместимости кислородной склянки (объёма) проводят её взвешивание вместе с пробкой на лабораторных весах с ценой деления 0,01 г. Затем склянку наполняют дистиллированной водой до краёв и закрывают стеклянной пробкой так, чтобы под пробкой не оставалось пузырьков воздуха (без газовой фазы внутри склянки). Обтирают склянку досуха и снова взвешивают.

Далее рассчитывают вместимость кислородной склянки (объём) $V_к$, см^3, по формуле

$$V_к = (m_1 - m_2) \cdot k, \qquad (1)$$

где m_1 – масса склянки, заполненной дистиллированной водой, г;

m_2 – масса пустой склянки, г;

k – коэффициент при температуре взвешивания по таблице 3.

Таблица 3 – Значение коэффициента k при температуре взвешивания (при атмосферном давлении 760 мм рт.ст.)

Температура, °С	Коэффициент k	Температура, °С	Коэффициент k
17	1,00235	23	1,00348
18	1,00251	24	1,00370
19	1,00268	25	1,00393
20	1,00286	26	1,00418
21	1,00306	27	1,00444
22	1,00326	-	-

Точную вместимость кислородных склянок округляют до целых единиц кубических сантиметров (без десятых долей).

Примечание – Значения коэффициента для измерений, проведённых при других условиях, указаны в ГОСТ 8.234.

9.3 Подготовка анализатора растворённого кислорода

Анализатор растворённого кислорода готовят к работе в соответствии с техническим описанием или руководством по эксплуатации. Для проверки технического состояния анализатора

выполняют его градуировку по атмосферному воздуху, и сравнивают полученные показания с рассчитанным значением растворимости кислорода $C_к^{'}$ по формуле

$$C_к^{'} = C_к \cdot \frac{P_{атм}}{760} \quad , \qquad (2)$$

где $C_к$ – равновесная концентрация растворённого кислорода в дистиллированной воде при измеренной температуре, при нормальном атмосферном давлении 760 мм рт. ст. в соответствии с таблицей А.1 в приложении А;

$P_{атм}$ – атмосферное давление на момент градуировки, мм рт. ст.;

760 – нормальное атмосферное давление, мм рт. ст.

Полученные показания анализатора концентрации растворённого кислорода с учётом абсолютной погрешности измерений должны соответствовать рассчитанному значению $C_к^{'}$.

9.4 Приготовление растворов

9.4.1 Раствор хлорида марганца (или сульфата марганца)

В стакане вместимостью 600 см^3 растворяют 210 г хлорида марганца 4-водного или 260 г сульфата марганца 5-водного в 350 см^3 дистиллированной воды, фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 см^3 через фильтр бумажный «белая лента» и доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой. Срок хранения раствора в плотно закрытой склянке при комнатной температуре не ограничен.

Проверку чистоты раствора соли марганца и его очистку осуществляют по 9.5.3.

9.4.2 Щелочной раствор йодида

В стакане вместимостью 50 см^3 растворяют 15 г йодида калия или 18 г йодида натрия в 20 см^3 дистиллированной воды. В термостойком стакане вместимостью 150 см^3 растворяют 50 г гидроксида натрия в 50 см^3 дистиллированной воды и охлаждают. Полученные растворы смешивают в мерной колбе вместимостью 100 см^3 и доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой. При наличии мутности раствора его фильтруют через фильтр бумажный «белая лента». Срок хранения раствора в плотно закрытой пробкой склянке из тёмного стекла не ограничен.

Проверку чистоты йодида калия (или йодида натрия) и его очистку осуществляют по 9.5.2.

9.4.3 Раствор соляной кислоты, 2:1

В стакане вместимостью 600 $см^3$ смешивают 340 $см^3$ концентрированной соляной кислоты с 170 $см^3$ дистиллированной воды.

Вместо раствора соляной кислоты можно использовать раствор серной кислоты (1:4) для всех этапов реализации методики измерений, установленных настоящим руководящим документом. Для его приготовления смешивают 100 $см^3$ концентрированной серной кислоты с 400 $см^3$ дистиллированной воды.

Примечание – Серную кислоту отмеривают сухим цилиндром и осторожно при перемешивании приливают к 400 $см^3$ дистиллированной воды, помещенной в термостойкий стакан.

Срок хранения раствора в плотно закрытой склянке не ограничен.

Проверку чистоты раствора соляной (или серной) кислоты осуществляют по 9.5.1.

9.4.4 Раствор крахмала, 0,5 %-ный

В стакане вместимостью 50 $см^3$ смешивают 0,5 г крахмала с 20 $см^3$ дистиллированной воды. Суспензию постепенно приливают к 80 $см^3$ кипящей дистиллированной воды и кипятят ещё около 2 мин. После охлаждения консервируют добавлением двух капель хлороформа или 5 мг салициловой кислоты (на кончике скальпеля). Раствор крахмала хранят при комнатной температуре, используют до помутнения.

9.4.5 Раствор дихромата калия с молярной концентрацией $c(1/6K_2Cr_2O_7)$, равной 0,0200 моль/$дм^3$

9.4.5.1 Для приготовления раствора из стандарт-титра его содержимое растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$, доводят объём раствора дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают. Полученный раствор дихромата калия с молярной концентрацией $c(1/6K_2Cr_2O_7)$, равной 0,2000 моль/$дм^3$, хранят в склянке, плотно закрытой пробкой, в тёмном месте не более 6 мес.

Пипеткой с одной отметкой отбирают 50,0 $см^3$ раствора дихромата калия с молярной концентрацией $c(1/6K_2Cr_2O_7)$, равной 0,2000 моль/$дм^3$, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доводят объём раствора дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают.

9.4.5.2 Для приготовления раствора дихромата калия с молярной концентрацией $c(1/6K_2Cr_2O_7)$, равной 0,0200 моль/$дм^3$, из реактива на

весах специального класса точности взвешивают с точностью до четвертого знака после запятой 0,490 г дихромата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре (105±2) °С не менее 2 ч и охлаждённого в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают.

9.4.5.3 Раствор дихромата калия с молярной концентрацией $c(1/6K_2Cr_2O_7)$, равной 0,0200 моль/$дм^3$, хранят в склянке, плотно закрытой пробкой, в тёмном месте не более 1 мес.

9.4.6 Раствор тиосульфата натрия с молярной концентрацией $c(Na_2S_2O_3)$, равной 0,02 моль/$дм^3$

9.4.6.1 Для приготовления раствора из стандарт-титра его содержимое растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$, доводят объём раствора дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают. Полученный раствор тиосульфата натрия с молярной концентрацией $c(Na_2S_2O_3)$, равной 0,20 моль/$дм^3$, консервируют 3 $см^3$ хлороформа. Хранят приготовленный раствор в склянке из тёмного стекла, плотно закрытой пробкой, при комнатной температуре. Срок хранения раствора не ограничен.

Пипеткой с одной отметкой отбирают 100,0 $см^3$ раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией $c(Na_2S_2O_3)$, равной 0,20 моль/$дм^3$, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доводят объём раствора дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают.

9.4.6.2 Для приготовления раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией $c(Na_2S_2O_3)$, равной 0,02 моль/$дм^3$, из реактива взвешивают 5 г тиосульфата натрия 5-водного, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

9.4.6.3 Для консервации раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией $c(Na_2S_2O_3)$, равной 0,20 моль/$дм^3$, добавляют 3 $см^3$ хлороформа. Раствор используют не ранее чем через 5 сут после приготовления. Раствор хранят в склянке из тёмного стекла, плотно закрытой пробкой, при комнатной температуре до уменьшения его концентрации менее 0,015 моль/$дм^3$.

Для большей стабильности концентрации приготовленного раствора рекомендуется хранить раствор, закрытый пробкой с вставленными в неё сифоном с бюреткой и хлоркальциевой трубкой, заполненной гранулированным гидроксидом калия или гидроксидом натрия.

Точную молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия устанавливают в соответствии с 9.6 не реже 1 раза в неделю.

Примечание – Раствор тиосульфата натрия, используемый для устранения мешающего влияния активного хлора в пробах воды, не консервируют.

9.4.7 Фосфатный буферный раствор с pH 7,2

В мерной колбе вместимостью 500 $см^3$ растворяют в дистиллированной воде 4,25 г дигидрофосфата калия или 14,25 г гидрофосфата калия 3-водного или 8,85 г гидрофосфата натрия или 22,3 г гидрофосфата натрия 12-водного и 0,85 г хлорида аммония, доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят до появления осадка или до повышения значения $БПК_5$ разбавляющей воды в соответствии с 10.4.6.

9.4.8 Раствор сульфата магния, 1,1 %-ный

В стакане вместимостью 600 $см^3$ растворяют 11,25 г сульфата магния 7-водного в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят до появления осадка или до повышения значения $БПК_5$ разбавляющей воды в соответствии с 10.4.6.

9.4.9 Раствор хлорида кальция, 2,7 %-ный

В стакане вместимостью 600 $см^3$ растворяют 28,2 г хлорида кальция 6-водного или 13,8 г хлорида кальция в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят до появления осадка или до повышения значения $БПК_5$ разбавляющей воды в соответствии с 10.4.6.

9.4.10 Раствор хлорида железа, 0,015 %-ный

В стакане вместимостью 600 $см^3$ растворяют 0,13 г хлорида железа 6-водного в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят до появления осадка или до повышения значения $БПК_5$ разбавляющей воды в соответствии с 10.4.6.

9.4.11 Вода для разбавления проб

Воду для разбавления готовят в день применения из дистиллированной воды с температурой 20 °С, добавляя фосфатный буферный раствор, растворы сульфата магния, хлорида кальция и хлорида железа из расчёта по 1 $см^3$ каждого раствора на 1 $дм^3$ дистиллированной воды.

Затем насыщают воду кислородом воздуха интенсивным встряхиванием в течение 10 мин, после чего оставляют на 5 мин (до исчезновения мелких пузырьков воздуха в воде) для установления равновесия.

9.4.12 Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм^3

В стакане вместимостью 150 см^3 смешивают 92 см^3 дистиллированной воды с 8,5 см^3 концентрированной соляной кислоты. Срок хранения раствора в плотно закрытой склянке не ограничен.

9.4.13 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм^3

В термостойком стакане вместимостью 150 см^3 растворяют 4 г гидроксида натрия в 100 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора в плотно закрытой пластиковой посуде не более 6 мес.

9.5 Проверка чистоты, очистка растворов и реактивов

Проверку чистоты растворов и реактивов проводят последовательно, начиная с раствора соляной кислоты (или серной кислоты).

9.5.1 Раствор соляной кислоты

В стакане вместимостью 100 см^3 к 50 см^3 дистиллированной воды добавляют 1 см^3 раствора крахмала, 1 г сухого чистого йодида калия и 10 см^3 раствора соляной кислоты (2:1). Если в течение 5 мин не появится синяя окраска, раствор кислоты может быть использован в анализе, в противном случае следует заменить партию реактива.

Примечание – Если после замены партии реактива синяя окраска появляется вновь, переходят к проверке чистоты йодида калия. Аналогичным образом проверяют чистоту раствора серной кислоты (1:4).

9.5.2 Йодид калия (или йодид натрия)

В стакане вместимостью 150 см^3 кипятят 100 см^3 дистиллированной воды в течение 10 мин. Затем в охлажденной до комнатной температуры дистиллированной воде растворяют 1 г йодида калия, добавляют 10 см^3 раствора соляной кислоты (2:1), проверенного на чистоту, и 1 см^3 раствора крахмала.

Если в течение 5 мин голубая окраска не появляется, реактив пригоден для использования. В противном случае йодид калия необходимо очистить от свободного йода. Для этого собирают установку из колбы с тубусом, вакуумного насоса и воронки Бюхнера. Около 40 г

йодида калия помещают в воронку Бюхнера на фильтр «белая лента» и промывают при перемешивании небольшими порциями этилового спирта, предварительно выдержанного в холодильнике не менее 30 мин, до появления бесцветной порции последнего. Промытый йодид калия высушивают в тёмном месте между листами фильтровальной бумаги не менее 24 ч. Хранят в плотно закрытой склянке из тёмного стекла до появления голубой окраски при проверке его чистоты.

Проверку чистоты и очистку йодида натрия проводят аналогичным образом.

9.5.3 Раствор хлорида марганца (или сульфата марганца)

В стакане вместимостью 150 $см^3$ кипятят 100 $см^3$ дистиллированной воды в течение 10 мин. Далее дистиллированную воду охлаждают до комнатной температуры и добавляют 1 $см^3$ раствора хлорида марганца или сульфата марганца по 9.4.1, 0,2 г сухого йодида калия и 5 $см^3$ раствора соляной кислоты (2:1), проверенных на чистоту, и 1 $см^3$ раствора крахмала. Отсутствие через 10 мин синей окраски указывает на чистоту реактива. В противном случае для очистки раствора на каждые 100 $см^3$ его добавляют около 1 г безводного карбоната натрия, хорошо перемешивают, отстаивают в течение 1 сут, а затем фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента».

9.6 Установление точной молярной концентрации раствора тиосульфата натрия

Для установления точной молярной концентрации раствора тиосульфата натрия $c(Na_2S_2O_3)$, равной 0,02 моль/$дм^3$, в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ приливают мерным цилиндром 80 $см^3$ дистиллированной воды, с помощью пипетки с одной отметкой вносят 10,0 $см^3$ раствора дихромата калия с молярной концентрацией $c(1/6K_2Cr_2O_7)$, равной 0,0200 моль/$дм^3$, добавляют 1 г сухого йодида калия и приливают градуированной пипеткой 10 $см^3$ раствора соляной кислоты (2:1). Закрывают колбу стеклянной пробкой или накрывают часовым стеклом, перемешивают и выдерживают в течение 5 мин в тёмном месте. Затем проводят титрование из бюретки вместимостью 25 $см^3$ раствором тиосульфата натрия с молярной концентрацией раствора, равной 0,02 моль/$дм^3$, до появления слабо-жёлтой окраски, добавляют градуированной пипеткой 1 $см^3$ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Титрование повторяют и, при отсутствии расхождения в объёмах раствора тиосульфата натрия более 0,1 $см^3$, за результат принимают среднее арифметическое значение. В противном случае повторяют

титрование до получения результатов, отличающихся не более чем на 0,1 см^3.

Примечание – При окончании титрования раствор не будет становиться полностью бесцветным, так как в нем присутствуют ионы хрома (III).

Рассчитывают молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия $c(Na_2S_2O_3)$, моль/дм^3, по формуле

$$c(Na_2S_2O_3) = c(1/6K_2Cr_2O_7) \cdot \frac{V_д}{V_т}, \quad (3)$$

где $c(1/6K_2Cr_2O_7)$ – молярная концентрация раствора дихромата калия, моль/дм^3;

$V_д$ – объём раствора дихромата калия, отобранный для титрования, см^3;

$\overline{V_т}$ – среднее арифметическое значение объёма раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, см^3.

Рассчитанное значение молярной концентрации раствора тиосульфата натрия округляют до четырёх значащих цифр.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Заполнение и инкубация склянок

10.1.1 Если проба не содержит визуально заметного количества взвешенных веществ, то отбирают от 1,0 до 1,4 дм^3 её и помещают в коническую колбу вместимостью 2 дм^3, устанавливают значение pH в пределах от 6 до 8 единиц по универсальной индикаторной бумаге добавлением раствора соляной кислоты по 9.4.12 или гидроксида натрия по 9.4.13. Доводят температуру пробы до (20±1) °С, нагревая (при помощи водяной бани) или охлаждая её (под струёй водопроводной воды). Затем пробу периодически энергично взбалтывают не менее 10 раз в течение 10 мин, чтобы насытить кислородом. После завершения процедуры насыщения кислородом пробу оставляют на 5 мин для удаления избытка воздуха (до отсутствия поднимающихся к поверхности мелких пузырьков).

10.1.2 Если проба содержит грубую взвесь, её наливают в склянку (лучше, цилиндр) вместимостью не менее 1 дм^3 и отстаивают в течение 1 ч. После отстаивания отбирают с помощью сифона осветлившийся средний слой воды в колбу для насыщения кислородом. Если пробу отстаиванием в течение 1 ч осветлить не удаётся, её фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». Принятый способ предварительной обработки воды всегда указывают в результатах анализа.

10.1.3 Подготовленную пробу наливают в 3 сухие кислородные склянки, заполняя их до краёв так, чтобы внутри склянки не образовывалось пузырьков воздуха. В одной из 3-х склянок сразу же фиксируют и определяют концентрацию растворённого кислорода по 10.2 или измеряют концентрацию растворённого кислорода по 10.3. Время между аэрацией пробы и фиксированием кислорода или измерением его массовой концентрации не должно быть более 15 мин.

10.1.4 Две другие склянки закрывают пробками так, чтобы внутри не оставалось пузырьков воздуха. При использовании склянок БПК, снабжённых притёртыми стеклянными колпачками, последние заполняют той же пробой воды или дистиллированной водой, и они служат водяным затвором. Далее склянки помещают в термостат и выдерживают в течение 5 сут при температуре (20±1) °С. По истечении этого срока в инкубированных склянках определяют концентрацию неизрасходованного растворённого кислорода по 10.2 или по 10.3 в каждой из двух склянок.

10.2 Определение растворённого кислорода по варианту 1

10.2.1 Сразу же после заполнения кислородных склянок (или после инкубации) фиксируют растворённый кислород. Для этого в каждую склянку с пробой воды вводят отдельными пипетками по 1 $см^3$ раствора хлорида марганца (или сульфата марганца) и щелочного раствора йодида калия (или йодида натрия) при вместимости склянки до 150 $см^3$ или по 2 $см^3$ тех же растворов реактивов при вместимости склянки более 150 $см^3$. Пипетку погружают каждый раз до половины высоты склянки и по мере вытекания раствора поднимают вверх, распределяя реактив по всему объёму пробы воды. Затем быстро закрывают склянку стеклянной пробкой таким образом, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха, и содержимое тщательно перемешивают 20-кратным переворачиванием склянки вверх дном до равномерного распределения осадка в воде. Склянки с зафиксированным в них кислородом помещают в тёмное место для отстаивания не менее 10 мин (для осаждения гидроксида марганца) и хранят не более 24 ч.

10.2.2. После осаждения гидроксида марганца к пробе приливают 5 $см^3$ при вместимости склянки до 150 $см^3$ или 10 $см^3$ при вместимости склянки более 150 $см^3$ раствора соляной кислоты (2:1), погружая при этом пипетку практически до осадка, но не взмучивая его, и медленно поднимая её вверх по мере вытекания раствора кислоты. Вытеснение из склянки части прозрачной жидкости после фиксации кислорода для анализа значения не имеет. Склянку закрывают пробкой таким образом, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха, и содержимое тщательно перемешивают периодическим многократным переворачиванием вверх

дном до полного растворения полученного при фиксации кислорода осадка.

10.2.3 Далее пипеткой с одной отметкой отбирают 50,0 см^3 раствора (предварительно ополаскивают пипетку этим раствором), переносят в колбу для титрования и титруют раствором тиосульфата натрия с молярной концентрацией $c(Na_2S_2O_3)$, равной 0,02 моль/дм^3, из бюретки вместимостью 10 см^3 до появления светло-жёлтой окраски раствора. Затем прибавляют 1 см^3 раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

10.3 Определение растворённого кислорода по варианту 2

Сразу же после заполнения склянок (или после инкубации) измеряют массовую концентрацию растворённого кислорода с помощью анализатора растворённого кислорода. Для этого в склянку с пробой воды помещают перемешивающий элемент и кислородный датчик, уплотнив его в горле склянки с помощью резинового кольца, установленного на измерительную часть датчика. Далее устанавливают склянку с кислородным датчиком на магнитную мешалку и включают её, при этом скорость вращения перемешивающего элемента должна быть не менее 5 см/сек, так как в неподвижной анализируемой среде показания датчика будут медленно падать. Включают анализатор и измеряют массовую концентрацию кислорода в соответствии с руководством по эксплуатации.

10.4 Разбавление проб

10.4.1 Если предполагается, что значение $БПК_5$ будет больше 5 мг/дм^3, то растворённого кислорода может не хватить для окисления органического вещества пробы. В этом случае разбавляют исходную пробу водой для разбавления, приготовленную по 9.4.11.

10.4.2 Рекомендуемые объёмы аликвот анализируемой пробы воды $V_{ал}$ в зависимости от предполагаемого значения $БПК_5$ при разбавлении в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 приведены в таблице 4.

Степень разбавления анализируемой пробы подбирают таким образом, чтобы минимальное потребление кислорода было не менее 2 мг/дм^3, а оставшаяся после 5 сут инкубации концентрация кислорода составила не менее 3 мг/дм^3.

Таблица 4 – Рекомендуемое разбавление проб анализируемой воды при определении $БПК_5$

Предполагаемое значение $БПК_5$, мг/дм^3	Объём аликвоты проб воды, $V_{ал}$, см^3	Степень разбавления
5-12	500	2
10-30	200	5
20-60	100	10
40-120	50	20

10.4.3 Для ориентировочной оценки степени разбавления пробы можно использовать значение перманганатной окисляемости, бихроматной окисляемости (ХПК), органолептические (характер и интенсивность запаха пробы) или визуальные показатели (наличие, а также возможный состав взвешенного вещества). Если значение $БПК_5$ совершенно неизвестно, следует делать несколько последовательных разбавлений, например, в 2, 5, 10 и 20 раз.

10.4.4 Разбавление пробы следует проводить в мерной колбе вместимостью 1000 см^3. Для этого отбирают необходимый объём анализируемой пробы пипеткой (при объёме аликвоты до 50 см^3) или цилиндром (при объёме аликвоты более 50 см^3) и доводят объём пробы в колбе до метки на колбе разбавляющей водой. Затем выполняют измерения в соответствии с 10.1, 10.2 или 10.3.

Примечание - Подготовленные при разбавлении пробы должны иметь температуру (20±1) °С и значение pH от 6 до 8 ед.

10.4.5 Если при определении $БПК_5$ проводили разбавление проб, следует одновременно заполнить 4 кислородные склянки водой для разбавления проб. В двух из них сразу же определяют концентрацию растворённого кислорода, а две другие помещают в термостат вместе с серией анализируемых проб и определяют в них концентрацию растворённого кислорода после инкубации. Разность между средними арифметическими значениями массовой концентрации кислорода в исходных и инкубированных пробах воды для разбавления не должна превышать 0,5 мг/дм^3. Полученную поправку учитывают при расчете значения $БПК_5$ по 11.2. При более высоком значении $БПК_5$ разбавляющей воды результаты определения будут недостоверны и следует заменить воду для разбавления более чистой, повторить отбор проб и определение $БПК_5$.

10.5 Подготовка проб при наличии в воде активного хлора

К пробам, подвергавшимся обработке хлором или хлорной известью и содержащим активный хлор, перед началом определения $БПК_5$ добавляют необходимый для его полного восстановления объём

раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией $c(Na_2S_2O_3)$, равной 0,02 моль/дм^3, который определяют следующим образом. В колбу для титрования вносят 100 см^3 анализируемой воды, 1 г сухого йодида калия, 10 см^3 раствора соляной кислоты 2:1, тщательно перемешивают и титруют раствором тиосульфата натрия с молярной концентрацией $c(Na_2S_2O_3)$, равной 0,02 моль/дм^3 до светло-жёлтого цвета, а затем после добавления 1 см^3 раствора крахмала - до полного обесцвечивания. Далее к аликвоте анализируемой воды добавляют пропорциональный объём раствора тиосульфата натрия, который не был законсервирован хлороформом.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Массовую концентрацию растворённого в воде кислорода X, мг/дм^3, для измерений по варианту 1 рассчитывают по формуле

$$X = \frac{8 \cdot c(Na_2S_2O_3) \cdot V_т \cdot V_к \cdot 1000}{50 \cdot (V_к - V_1)}, \quad (4)$$

где 8 – 1/2 атомной массы кислорода, мг/ммоль;

$V_т$ – объём раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см^3;

$V_к$ – вместимость кислородной склянки, см^3;

1000 – коэффициент пересчёта;

50 – объём аликвоты пробы воды, взятый для титрования, см^3;

V_1 – суммарный объём растворов хлорида марганца и йодида калия, добавленных в склянку при фиксации растворённого кислорода, см^3.

11.2 Массовую концентрацию растворённого в воде кислорода X, мг/дм^3, для измерений по варианту 2, записывают в соответствии с показаниями применяемого средства измерений.

11.3 БПК$_5$, мг/дм^3, неразбавленной пробы воды (или БПК$_5^Р$, мг/дм^3, воды для разбавления) рассчитывают по формуле

$$БПК_5 = X_н - X_к \text{ или } БПК_5^Р = X_н - X_к, \quad (5)$$

где $X_н$ – массовая концентрация растворённого кислорода в пробе анализируемой воды (или разбавляющей воды) до инкубации, мг/дм^3;

$X_к$ – массовая концентрация растворённого кислорода в пробе анализируемой воды (или разбавляющей воды) после 5 сут инкубации, мг/дм^3.

11.4 Если для анализа проводили разбавление пробы воды по 10.4, то БПК$_5$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$БПК_5 = (X_н - X_к) \cdot \frac{1000}{V_{ал}} - БПК_5^Р \cdot \left(\frac{1000}{V_{ал}} - 1 \right). \quad (6)$$

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P = 0{,}95), \qquad (7)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений $БПК_5$ в двух склянках после инкубации, разность между которыми не превышает предела повторяемости r $(2{,}77 \cdot \sigma_r)$, мг/дм^3; при превышении предела повторяемости поступают согласно 13.2;

$\pm \Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений для данного значения $БПК_5$, мг/дм^3, в соответствии с таблицей 1 или 2.

Абсолютные погрешности результатов измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Наименьшие разряды числовых значений результатов измерений принимают такими же, как и наименьшие разряды числовых значений абсолютных погрешностей результатов измерений.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_л \ (P{=}0{,}95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (8)$$

где $\pm \Delta_л$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм^3.

Примечание – Допустимо абсолютную погрешность результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12.3 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

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

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и внутрилабораторной прецизионности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения

повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности).

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (9)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений БПК$_5$, мг/дм^3.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (10)$$

где σ_r – показатель повторяемости для БПК$_5$, равного $(X_1 + X_2)/2$, мг/дм^3, в соответствии с таблицей 1 или 2.

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п. \quad (11)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (11) выполняют ещё два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. В случае превышения предела повторяемости, поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

13.3 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.3.1 Для оперативного контроля отбирают пробу природной воды объёмом не менее 2 дм^3 и делят её на две части. В одной части определяют значение БПК$_5$ ($\overline{X}$) в соответствии с разделом 10. Значение БПК$_5$ самой пробы природной воды не должно превышать 3 мг/дм^3. В противном случае пробу природной воды разбавляют до объёма не менее 2 дм^3 так, чтобы полученное при разбавлении значение БПК$_5$ не превышало 3 мг/дм^3. Затем уже разбавленную пробу воды делят на две части и анализируют.

13.3.2 Мерную колбу вместимостью 1 дм^3 заполняют на две трети анализируемой водой и вносят добавку раствора, приготовленного из ГСО в соответствии с паспортом по 4.1.4. В зависимости от

предполагаемой степени загрязнённости воды, вносят соответствующий объём раствора, приготовленного из ГСО, и доводят до метки на колбе той же анализируемой водой. Далее поступают в соответствии с разделом 10.

13.3.3 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.3.4 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = | \overline{X}' - \overline{X} - C |, \quad (12)$$

где $\overline{X}'$ – результат контрольного измерения $БПК_5$ в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

$\overline{X}$ – результат контрольного измерения $БПК_5$ в рабочей пробе, мг/дм^3;

C – концентрация добавки, мг/дм^3.

13.3.5 Норматив контроля погрешности К, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \quad (13)$$

где $\Delta_{лх'}$, ($\Delta_{лх}$) – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие значению $БПК_5$ в пробе с добавкой (рабочей пробе), мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчёта норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчётным путём по формулам $\Delta_{лх'}=0{,}84\cdot\Delta_{лх'}$ и $\Delta_{лх}=0{,}84\cdot\Delta_{х}$, где $\Delta_{х'}, \Delta_{х}$ – приписанные методике значения абсолютной погрешности, соответствующие $БПК_5$ в пробе с добавкой и рабочей пробе, мг/дм^3, соответственно.

13.3.6 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| К_к | \le К, \quad (14)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют.

При повторном невыполнении условия (14) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости R, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R \,, \qquad (15)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости, мг/дм^3, в соответствии с таблицами 1 и 2.

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

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

Приложение А
(обязательное)

Равновесная концентрация растворённого кислорода в дистиллированной воде в зависимости от температуры воды

Таблица А.1 – Равновесная массовая концентрация растворённого кислорода в дистиллированной воде в зависимости от температуры (при атмосферном давлении 760 мм рт.ст. и парциальном давлении кислорода 0,209 атм)

Температура, °С	Десятые доли, °С									
	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
	Равновесная концентрация, мг/дм^3									
0	14,62	14,58	14,54	14,50	14,46	14,42	14,38	14,34	14,30	14,26
1	14,22	14,18	14,14	14,10	14,06	14,02	13,98	13,94	13,91	13,87
2	13,83	13,79	13,76	13,72	13,68	13,64	13,61	13,57	13,53	13,50
3	13,46	13,43	13,39	13,35	13,32	13,28	13,25	13,21	13,18	13,14
4	13,11	13,07	13,04	13,01	12,97	12,94	12,90	12,87	12,84	12,80
5	12,77	12,74	12,71	12,67	12,64	12,61	12,58	12,54	12,51	12,48
6	12,45	12,42	12,39	12,35	12,32	12,29	12,26	12,23	12,20	12,17
7	12,14	12,11	12,08	12,05	12,02	11,99	11,96	11,93	11,90	11,87
8	11,84	11,81	11,79	11,76	11,73	11,70	11,67	11,64	11,62	11,59
9	11,56	11,53	11,50	11,48	11,45	11,42	11,40	11,37	11,34	11,31
10	11,29	11,26	11,23	11,21	11,18	11,16	11,13	11,10	11,08	11,05
11	11,03	11,00	10,98	10,95	10,93	10,90	10,88	10,85	10,83	10,80
12	10,78	10,75	10,73	10,70	10,68	10,66	10,63	10,61	10,58	10,56
13	10,54	10,51	10,49	10,47	10,44	10,42	10,40	10,37	10,35	10,33
14	10,31	10,28	10,26	10,24	10,22	10,19	10,17	10,15	10,13	10,11
15	10,08	10,06	10,04	10,02	10,00	9,98	9,95	9,93	9,91	9,89
16	9,87	9,85	9,83	9,81	9,79	9,77	9,75	9,73	9,71	9,69
17	9,66	9,64	9,62	9,60	9,58	9,57	9,55	9,53	9,51	9,49
18	9,47	9,45	9,43	9,41	9,39	9,37	9,35	9,33	9,31	9,30
19	9,28	9,26	9,24	9,22	9,20	9,18	9,17	9,15	9,13	9,11
20	9,09	9,07	9,06	9,04	9,02	9,00	8,99	8,97	8,95	8,93
21	8,92	8,90	8,88	8,86	8,85	8,83	8,81	8,79	8,78	8,76
22	8,74	8,73	8,71	8,69	8,68	8,66	8,64	8,63	8,61	8,59
23	8,58	8,56	8,55	8,53	8,51	8,50	8,48	8,47	8,45	8,43
24	8,42	8,40	8,39	8,37	8,36	8,34	8,32	8,31	8,29	8,28
25	8,26	8,25	8,23	8,22	8,20	8,19	8,17	8,16	8,14	8,13
26	8,11	8,10	8,08	8,07	8,06	8,04	8,03	8,01	8,00	7,98
27	7,97	7,95	7,94	7,93	7,91	7,90	7,88	7,87	7,86	7,84
28	7,83	7,81	7,80	7,79	7,77	7,76	7,75	7,73	7,72	7,70
29	7,69	7,68	7,66	7,65	7,64	7,62	7,61	7,60	7,58	7,57
30	7,56	7,55	7,53	7,52	7,51	7,49	7,48	7,47	7,46	7,44

Библиография

[1]	Технические условия ТУ 25-11.1513–79	Барометр-анероид метеорологический БАММ-1
[2]	Технические условия ТУ 25-11-834–80	Мешалка магнитная
[3]	Технические условия ТУ 2642-001-33813273–97	Стандарт-титры (Фиксаналы; Нормадозы)
[4]	Технические условия ТУ 6-09-4711–81	Кальций хлористый (кальция хлорид) обезвоженный
[5]	Технические условия ТУ 6-09-1678–95	Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)
[6]	Технические условия ТУ 2642-054-23050963–2008	Бумага индикаторная

Ключевые слова: биохимическое потребление кислорода, методика измерений, растворённый кислород, природная вода, титриметрический метод, амперометрический метод

Лист регистрации изменений

Порядковый номер изменения	Номер страницы				Номер регистрации изменения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	изменённой	заменённой	новой	аннулированной			внесения изм.	введения изм.

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений № 420.RA.RU.311345-2019

Методика измерений биохимического потребления кислорода в водах титриметрическим и амперометрическим методами в диапазоне от 1,00 до 120 мг/дм^3,

разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр-т Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону, 344090,

содержащаяся в РД 52.24.420-2019 Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика измерений титриметрическим и амперометрическим методами (г. Ростов-на-Дону, 32 с.),

аттестована в соответствии с порядком, утверждённым Приказом Минпромторга от 15.12.2015 № 4091 «Об утверждении порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений, референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения» и ГОСТ Р 8.563-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений».

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований, проведённых при разработке методики, а также теоретических исследований.

Метрологические характеристики приведены в приложении на 2 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор М.М. Трофимчук

Главный метролог А.А. Назарова

Дата выдачи свидетельства 30.12.2019.

Приложение
к свидетельству № 420.RA.RU.311345-2019
об аттестации методики измерений биохимического потребления кислорода в водах титриметрическим и амперометрическим методами

Таблица 1 – Диапазон измерений по варианту 1, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений $БПК_5$ X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 1,00 до 120 включ.	0,046·X	0,09·X	0,16·X	0,28·X

Таблица 2 – Диапазон измерений по варианту 2, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений $БПК_5$ X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 1,00 до 120 включ.	0,045·X	0,12·X	0,08·X	0,25·X

Таблица 3 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений $БПК_5$ X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, мг/дм^3
Титриметрический метод		
От 1,00 до 120 включ.	0,13·X	0,25·X
Амперометрический метод		
От 1,00 до 120 включ.	0,12·X	0,33·X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности повторяемости, внутрилабораторной прецизионности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведён в РД 52.24.420–2019.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Заведующий лабораторией
методов и технических
средств анализа вод,
канд. хим. наук  Ю.А. Андреев

gost.e-ecolog.ru