МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.419–2019

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЁННОГО КИСЛОРОДА В ВОДАХ
Методика измерений йодометрическим методом

Ростов-на-Дону
2019

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), А.А. Назарова, канд. хим. наук

3 СОГЛАСОВАН:

- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 30.07.2019;

- с Управлением мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды (УМСЗ) Росгидромета 12.08.0219

4 УТВЕРЖДЁН Руководителем Росгидромета 20.08.2019.
ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 11.09.2019 № 439

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ».
Свидетельство об аттестации методики измерений № 419.RA.RU.311345–2019 от 03.04.2019

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации ФГБУ «НПО «Тайфун» 27.08.2019
ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА РД 52.24.419–2019

7 ВЗАМЕН РД 52.24.419-2005 «Массовая концентрация растворенного кислорода в водах. Методика выполнения измерений иодометрическим 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 5
5 Метод измерений 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 7
7 Требования к квалификации операторов 7
8 Требования к условиям измерений 7
9 Подготовка к выполнению измерений 7
9.1 Отбор и хранение проб 7
9.2 Установление точной вместимости кислородных склянок 9
9.3 Приготовление растворов 9
9.4 Проверка чистоты, очистка растворов и реактивов 14
9.5 Установление точной молярной концентрации раствора тиосульфата натрия 15
9.6 Определение массовой концентрации активного хлора в растворе гипохлорита натрия 16
10 Порядок выполнения измерений 16
11 Обработка результатов измерений 19
12 Оформление результатов измерений 20
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 21
13.1 Общие положения 21
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 21
13.3 Алгоритм контроля внутрилабораторной прецизионности 22
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 22
Приложение А (обязательное) Равновесная массовая концентрация растворённого кислорода в дистиллированной воде в зависимости от температуры воды 24
Приложение Б (рекомендуемое) Получение раствора гипохлорита натрия из препаратов на основе дихлоризоцианурата натрия 25
Библиография 26

Введение

Кислородный режим в значительной степени определяет химико-биологическое состояние водных объектов и оказывает значительное влияние на жизнь водоёма.

Источниками поступления растворённого кислорода в поверхностные воды являются абсорбция его из атмосферы и продуцирование в результате фотосинтетической деятельности водных организмов. Кислород также поступает в водные объекты с дождевыми и снеговыми водами.

Потребление растворённого кислорода обусловлено химическими и биохимическими процессами окисления органических и некоторых неорганических веществ, а также дыханием водных организмов.

Растворённый в воде кислород находится в виде молекул O_2. Растворимость его зависит от температуры и минерализации воды, а также атмосферного давления. Растворимость кислорода возрастает с увеличением давления, уменьшением температуры воды и её минерализации. Массовая концентрация растворённого кислорода при реальном давлении, температуре и минерализации называется нормальной концентрацией.

Насыщение воды кислородом, соответствующее нормальной концентрации, принимается равным 100 %. Равновесная концентрация растворённого кислорода в дистиллированной воде в зависимости от её температуры приведена в приложении А.

В природных водах концентрация растворённого кислорода может изменяться от 0 до 15 мг/дм^3. В поверхностных водах массовая концентрация растворённого кислорода подвержена значительным сезонным и суточным колебаниям. В евтрофированных и сильно загрязнённых органическими соединениями водных объектах, а также в конце длительного подлёдного периода может иметь место значительный дефицит кислорода. Уменьшение массовой концентрации растворённого кислорода до 2 мг/дм^3 вызывает массовую гибель рыб и других гидробионтов.

Массовая концентрация растворённого кислорода для водных объектов рыбохозяйственного значения в период ледостава не должна опускаться ниже 4 мг/дм^3, в летний период (до периода ледостава) должна быть не менее 6 мг/дм^3.

Измерение массовой концентрации растворённого кислорода в водах включено во все программы наблюдения и контроля состояния водных объектов.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЁННОГО КИСЛОРОДА В ВОДАХ
Методика измерений йодометрическим методом

Дата введения – 2020–10–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации растворённого кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 1,0 до 15,0 мг/дм^3 йодометрическим методом.

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 3118–77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3758–75 Реактивы. Алюминий сернокислый 18-водный. Технические условия

ГОСТ 3760–79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4139–75 Реактивы. Калий роданистый. Технические условия

ГОСТ 4159–79 Реактивы. Йод. Технические условия

ГОСТ 4165–78 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4166–76 Реактивы. Натрий сернокислый. 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 20848–75 Реактивы. Калий фтористый 2-водный. Технические условия

ГОСТ 24363–80 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия

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

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 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 54562–2011 Известь хлорная. Технические условия

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 отменен 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 таблице 1.

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

Диапазон измерений массовой концентрации растворённого кислорода 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 точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 1,0 до 3,0 включ.	0,03·X	0,05·X	0,10·X
Св. 3,0 до 15,0 включ.	0,01·X	0,016·X	0,032·X

Предел обнаружения растворённого кислорода йодометрическим методом 0,2 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 Термометр жидкостный стеклянный по ГОСТ 28498–90 с погрешностью измерений ±0,2 °С.

4.1.4 Барометр-анероид метеорологический БАММ-1 по ТУ 25-11.1513 [1].

4.1.5 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.

4.1.6 Бюретки 2-го класса точности, исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251–91 вместимостью: 5 $см^3$ – 1шт., 10 $см^3$ – 1 шт., 25 $см^3$ – 1 шт.

4.1.7 Пипетки градуированные 2-го класса точности, типа 1 и 3, исполнения 1 или 2 по ГОСТ 29227–91 вместимостью: 1 $см^3$ – 8 шт., 2 $см^3$ – 4 шт., 5 $см^3$ – 2 шт., 10 $см^3$ – 1 шт.

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

4.1.9 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.

4.1.10 Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336–82 вместимостью 250 $см^3$ – 4 шт.

4.1.11 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336–82 вместимостью: 50 $см^3$ – 3 шт., 100 $см^3$ – 3 шт., 150 $см^3$ – 1 шт., 200 $см^3$ – 2 шт., 400 $см^3$ – 1 шт., 600 $см^3$ – 1 шт.

4.1.12 Трубка хлоркальциевая типа ТХ-П исполнения 1 или 2 по ГОСТ 25336–82 диаметром 13 или 17 мм.

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

4.1.14 Пробирка коническая исполнения 1 по ГОСТ 1770–74 вместимостью 10 $см^3$.

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

4.1.16 Воронка Бюхнера № 2 или № 3 по ГОСТ 9147–80.

4.1.17 Колба с тубусом исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336–82 вместимостью 250 или 500 $см^3$.

4.1.18 Склянки с притертыми пробками (кислородные) для проб воды вместимостью от 100 до 300 $см^3$ и от 500 до 1000 $см^3$ (для выполнения измерений по 10.2).

4.1.19 Палочка стеклянная.

4.1.20 Отрезок гибкой пластиковой трубки длиной от 50 до 70 см (сифон).

4.1.21 Резиновая (или силиконовая) трубка длиной до 50 см.

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

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

4.1.24 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.25 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919–83.

4.1.26 Скальпель.

4.1.27 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.).

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.

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 [2].

4.2.4 Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 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 [2].

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.

4.2.6 Раствор гипохлорита натрия с массовой концентрацией активного хлора не менее 30 мг/$см^3$ любого типа или один из препаратов

дихлоризоцианурата натрия, импортный в соответствии с приложением Б; при отсутствии – натрий углекислый безводный (карбонат натрия) по ГОСТ 83–79, ч.д.а. и известь хлорная по ГОСТ Р 54562–2011 любого сорта.

4.2.7 Натрий сернокислый (сульфат натрия) по ГОСТ 4166–76, ч.д.а.

4.2.8 Калий фтористый 2-водный (фторид калия) по ГОСТ 20848–75, ч.д.а.

4.2.9 Калий роданистый (тиоцианат калия) по ГОСТ 4139–75, ч.д.а.

4.2.10 Алюминий сернокислый 18-водный (сульфат алюминия) по ГОСТ 3758–75, ч.д.а.

4.2.11 Кислота соляная по ГОСТ 3118–77, ч.д.а. или кислота серная по ГОСТ 4204–77, ч.д.а.

4.2.12 Кислота сульфаминовая по ТУ 6-09-2437 [3], ч.

4.2.13 Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165–78, ч.д.а.

4.2.14 Аммиак водный по ГОСТ 3760–79, ч.д.а.

4.2.15 Йод по ГОСТ 4159–79, ч.д.а.

4.2.16 Хлороформ по ГОСТ 20015–88, очищенный.

4.2.17 Салициловая кислота фармакопейная.

4.2.18 Крахмал растворимый по ГОСТ 10163–76, ч.д.а.

4.2.19 Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный по ГОСТ Р 55878–2013 любого сорта.

4.2.20 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

4.2.22 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» и «синяя лента» по ТУ 6-09-1678 [5].

4.2.23 Универсальная индикаторная бумага (pH от 0 до 12) по ТУ 2642-054-23050963 [6].

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

Йодометрический метод измерения массовой концентрации растворённого кислорода основан на реакции последнего с гидроксидом марганца (II) в щелочной среде с образованием соединения марганца (IV). При подкислении пробы в присутствии избытка йодид-ионов марганец (IV) окисляет йодид-ион до свободного йода, концентрация которого пропорциональна массовой концентрации растворённого кислорода и определяется титрованием раствором тиосульфата натрия.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации растворённого 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 Вредные вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

6.5 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке 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 растворённого кислорода 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 При отборе проб воды с помощью батометра заполнение склянки для определения растворённого кислорода проводят с помо-

щью прикреплённой к крану резиновой трубки длиной, достаточной для погружения до дна склянки. Из поверхностных горизонтов допускается отбор проб воды эмалированной посудой или прямо в склянку для определения кислорода. При отборе склянку погружают на глубину не менее 20 см и держат наклонно против течения (при наличии). Склянку перед отбором из любого горизонта ополаскивают отбираемой водой.

Проба для определения растворённого кислорода должна быть первой, взятой из пробоотборника для дальнейшей обработки. При отборе аликвот пробы следует свести к минимуму возможность контакта пробы с атмосферой во избежание растворения кислорода из воздуха (за счет абсорбции кислорода) или выделения его из пробы в атмосферу. Взбалтывание, перемешивание пробы недопустимо.

9.1.3 При переливе отобранной пробы воды в кислородную склянку из батометра резиновую трубку опускают до дна кислородной склянки и открывают кран. При переливе отобранной пробы из другого пробоотборника в кислородную склянку используют сифон, погружённый не менее чем до половины высоты водного столба в пробоотборной ёмкости. Сифон заполняют переливаемой пробой воды с помощью резиновой груши так, чтобы не было пузырьков воздуха. Далее резиновую грушу отсоединяют и заполняют кислородную склянку пробой воды. После заполнения склянки (до краёв) продолжают истечение воды из резиновой трубки до тех пор, пока не будет вытеснена вода, соприкасавшаяся с воздухом, находившимся в склянке (не менее половины вместимости склянки). Трубку вынимают, не прекращая тока воды из батометра или сифона, и закрывают склянку пробкой. Склянка должна быть полностью заполнена пробой воды и не иметь внутри газовой фазы (на стенках не допускается наличие пузырьков воздуха). Пробка должна плотно прилегать к горлышку склянки. Чтобы избежать образования пузырьков при закрывании, пробку вставляют в склянку под наклоном.

Для каждой пробы воды заполняют не менее двух склянок. Объём отбираемой пробы не менее 100 $см^3$.

Сразу после заполнения склянки производят фиксацию растворённого кислорода в соответствии с 10.1.

9.1.4 При наличии в пробе мешающих определению веществ и анализе загрязнённых природных и очищенных сточных вод осуществляют предварительную подготовку проб и определение кислорода в соответствии с 10.2.

9.1.5 Срок хранения зафиксированных проб не более 24 ч при комнатной температуре в тёмном месте (защищённом от попадания прямого солнечного света).

9.2 Установление точной вместимости кислородных склянок

Сухие чистые кислородные склянки вместимостью от 100 до 300 см^3 вместе с дистиллированной водой для их заполнения выдерживают в помещении с лабораторными весами не менее 1 ч. Измеряют температуру воды для определения её коэффициента по таблице 2 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

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

где m_1 – масса пустой склянки, г;

m_2 – масса склянки, заполненной дистиллированной водой, г;

k – коэффициент при температуре взвешивания по таблице 2.

Таблица 2 – 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 Приготовление растворов

9.3.1 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 не ограничен.

Проверку чистоты раствора соли марганца и его очистку осуществляют в соответствии с 9.4.3.

9.3.2 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 в соответствии с 9.4.2.

9.3.3 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 приливают к 400 $см^3$ дистиллированной воды, помещённой в термостойкий стакан, при перемешивании.

Срок хранения раствора в плотно закрытой склянке не ограничен.

Проверку чистоты раствора соляной (или серной) кислоты осуществляют в соответствии с 9.4.1.

9.3.4 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 еще около 2 мин. После охлаждения консервируют добавлением двух капель хлороформа или около 5 мг салициловой кислоты (на кончике скальпеля). Раствор крахмала хранят при комнатной температуре, используют до помутнения.

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

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.

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 0,4904 г дихромата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре (105±2) °С не менее 2 ч и охлажденного 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. Хранят раствор дихромата калия в склянке с плотно закрытой пробкой в тёмном месте не более 1 мес.

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

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, хранят в склянке из тёмного стекла плотно закрытой пробкой при комнатной температуре. Срок хранения раствора, законсервированного 3 см^3 хлороформа, 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.

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.

Для консервации к полученному раствору 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.

Примечание – 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 9.5 не реже 1 раза в неделю.

9.3.7 Смешанный раствор сульфаминовой кислоты и сульфата меди

Взвешивают 12,6 г сульфата меди и 8 г сульфаминовой кислоты, растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды в стакане вместимостью 250 см^3. Срок хранения смешанного раствора в склянке из тёмного стекла не ограничен.

9.3.8 Раствор фторида калия, 40 %-ный

В стакане вместимостью 150 см^3 растворяют 40 г фторида калия в 60 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора в полиэтиленовом или полипропиленовом флаконе не ограничен.

9.3.9 Смешанный раствор сульфата и гипохлорита натрия

В стакане вместимостью 150 см^3 растворяют 25 г сульфата натрия в 80 см^3 дистиллированной воды и добавляют такой объём раствора гипохлорита натрия по 4.2.6, чтобы смешанный раствор содержал около 3,0 мг/см^3 активного хлора. Для этого рассчитывают объём раствора гипохлорита натрия $V_{рах}$, см^3, необходимый для приготовления 50 см^3 смешанного раствора, по формуле

$$V_{рах} = \frac{3{,}0 \cdot 50}{C_{ах}}, \qquad (2)$$

где $C_{ах}$ – массовая концентрация активного хлора в растворе гипохлорита натрия, мг/см^3, которую определяют по 9.6.

Для приготовления смешанного раствора в склянку из тёмного стекла приливают цилиндром вместимостью 50 см^3 раствор сульфата натрия, объём которого равен (50-$V_{рах}$) см^3, добавляют градуированной

пипеткой рассчитанный объём раствора гипохлорита натрия и тщательно перемешивают.

Раствор хранению не подлежит, его используют в течение рабочего дня.

При отсутствии готового раствора гипохлорита натрия с массовой концентрацией активного хлора не менее 30,0 мг/см^3 его готовят из препаратов дихлоризоцианурата натрия в соответствии с приложением Б согласно инструкциям по их применению для получения заданной концентрации или из хлорной извести и карбоната натрия. Для этого в стакане вместимостью 150 см^3 растворяют 35 г карбоната натрия в 85 см^3 дистиллированной воды. В стакане вместимостью 400 см^3 к 50 г хлорной извести добавляют 85 см^3 дистиллированной воды, тщательно размешивают, добавляют весь раствор карбоната натрия и перемешивают. При этом масса сначала густеет, а затем разжижается. Массу фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» на воронке Бюхнера. Массовую концентрацию активного хлора в полученном растворе гипохлорита натрия определяют по 9.6.

Полученный раствор гипохлорита натрия хранят в плотно закрытой склянке из тёмного стекла в холодильнике до снижения концентрации активного хлора менее 15,0 мг/см^3.

9.3.10 Смешанный раствор сульфата натрия и тиоцианата калия

В стакане вместимостью 250 см^3 растворяют 25 г сульфата натрия и 1 г тиоцианата калия в 100 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой склянке не более 1 мес.

9.3.11 Раствор сульфата алюминия

В стакане вместимостью 100 см^3 растворяют 35 г сульфата алюминия в 50 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения в плотно закрытой посуде не ограничен.

9.3.12 Раствор сульфаминовой кислоты

В стакане вместимостью 50 см^3 растворяют 4 г сульфаминовой кислоты в 10 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения в плотно закрытой посуде в холодильнике не ограничен.

9.3.13 Раствор йода

В стакане вместимостью 150 см^3 растворяют от 4 до 5 г йодида калия или йодида натрия в 20 см^3 дистиллированной воды и добавляют 0,13 г йода. После растворения йода добавляют мерным цилиндром

80 см^3 дистиллированной воды и перемешивают. Срок хранения в склянке их тёмного стекла с притёртой пробкой не ограничен.

9.4 Проверка чистоты, очистка растворов и реактивов

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

9.4.1 Раствор соляной кислоты

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).

9.4.2 Йодид калия (или йодид натрия)

В 100 см^3 свежепрокипячённой и охлаждённой до комнатной температуры дистиллированной воды растворяют 1 г йодида калия, приливают 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 около 40 г йодида калия помещают в воронку Бюхнера 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.

9.4.3 Раствор хлорида марганца (или сульфата марганца)

К 100 см^3 свежепрокипячённой и охлаждённой до комнатной температуры дистиллированной воды добавляют 1 см^3 раствора соли марганца по 9.3.1, 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».

9.5 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 молярной концентрации раствора тиосульфата натрия $c(Na_2S_2O_3)$, 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

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

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.

9.6 Определение массовой концентрации активного хлора в растворе гипохлорита натрия

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ вносят мерным цилиндром 50 $см^3$ дистиллированной воды, градуированной пипеткой 1 $см^3$ раствора гипохлорита натрия по 4.2.6, 1 г сухого йодида калия и 10 $см^3$ раствора соляной кислоты (2:1) мерным цилиндром или градуированной пипеткой, тщательно перемешивают и выдерживают 5 мин в тёмном месте. Проводят титрование из бюретки вместимостью 25 $см^3$ раствором тиосульфата натрия с точно установленной концентрацией до светло-желтого цвета, затем добавляют 1 $см^3$ раствора крахмала и продолжают титрование до полного обесцвечивания раствора. Если на титрование полученного раствора требуется объём тиосульфата, превышающий объём бюретки, проводят повторное определение, отбирая для титрования 0,5 $см^3$ раствора гипохлорита натрия.

Массовую концентрацию активного хлора в растворе гипохлорита натрия $C_{ах}$, мг/$см^3$, рассчитывают по формуле

$$C_{ах} = \frac{35{,}45 \cdot c(Na_2S_2O_3) \cdot V}{V_{ах}}, \quad (4)$$

где 35,45 – молярная масса атома хлора, г/моль;

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

$V_{ах}$ – объём аликвоты раствора гипохлорита натрия, отобранный для титрования, $см^3$.

Рассчитанное значение массовой концентрации активного хлора в растворе гипохлорита округляют до трёх значащих цифр (до десятых долей).

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Выполнение измерений при отсутствии в воде мешающих веществ

Сразу же на месте отбора после заполнения двух кислородных склянок пробой воды фиксируют растворённый кислород. Для этого в каждую склянку 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 кислородной склянки. 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 зафиксированными пробами помещают в тёмное место для отстаивания не менее 10 мин (для осаждения гидроксидов марганца) и хранения не более 24 ч.

После того, как опустившийся на дно склянки осадок будет занимать менее половины высоты склянки, 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 поднимают 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 склянки вверх дном до полного растворения полученного при фиксации кислорода осадка. Воздействие прямого солнечного света на пробы после добавления раствора кислоты не допускается. Растворение осадка соединений марганца (IV) происходит медленно, зависит от времени его «старения» и температуры в лаборатории. Если исходная проба воды содержала значительное количество взвешенных веществ, то после добавления раствора кислоты не следует ожидать образования полностью прозрачного раствора (взвешенные вещества полностью не растворяются и могут быть заметны визуально).

После полного растворения осадка соединений марганца (IV), пипеткой с одной отметкой отбирают 50,0 $см^3$ раствора (пипетку предварительно ополаскивают этим раствором), переносят в колбу для титрования и титруют раствором тиосульфата натрия из бюретки вместимостью 5 или 10 $см^3$ до появления светло-жёлтой окраски раствора. Затем прибавляют 1 $см^3$ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Если предполагается, что концентрация кислорода менее 3 $мг/дм^3$, то титрование проводят из бюретки вместимостью 5 $см^3$.

Повторяют определение, отбирая аликвоту из второй кислородной склянки.

При низкой концентрации кислорода в воде (менее 3 $мг/дм^3$) рекомендуется не отбирать аликвоту из кислородной склянки, а

титровать весь объём, если вместимость склянки 150 см^3 или менее. Если вместимость склянки превышает 150 см^3, следует отбирать пипеткой с одной отметкой аликвоту 100,0 см^3.

Примечание – При переносе всего объёма раствора из кислородной склянки, её внутреннюю поверхность промывают дважды по 5 см^3 дистиллированной воды, которые помещают в колбу для титрования.

10.2 Выполнение измерений при наличии в воде мешающих веществ

10.2.1 Наличие мешающих веществ проверяют при анализе загрязнённых природных и очищенных сточных вод.

Чтобы установить наличие окислителей или восстановителей в стакан вместимостью 100 см^3 отбирают 50 см^3 анализируемой воды, добавляют 0,5 см^3 раствора соляной кислоты (2:1), 0,5 г йодида калия (или йодида натрия) и 1 см^3 раствора крахмала. Появление голубой окраски свидетельствует о наличии в воде окислителей (железа (III), марганца (IV), активного хлора и других). Если раствор остаётся бесцветным, то добавляют 0,2 см^3 раствора йода по 9.3.13 и взбалтывают. Если голубая окраска не появляется, значит в пробе присутствуют восстановители (сульфиты, сульфиды и т.п.).

Влияние взвешенных и значительного количества окрашенных веществ устраняют предварительным соосаждением их с гидроксидом алюминия. Для этого воду из пробоотборника с помощью сифона переносят в склянку с притёртой пробкой вместимостью не менее 500 см^3, опуская сифон до дна склянки. После заполнения склянки (до краёв) продолжают истечение воды из резиновой трубки до тех пор, пока не будет вытеснена вода, соприкасавшаяся с воздухом, находившимся в склянке (не менее половины вместимости склянки). Склянка должна быть заполнена пробой до краёв и не иметь внутри на стенках газовой фазы (пузырьков воздуха). Добавляют в пробу 4 см^3 раствора сульфата алюминия по 9.3.11, 2 см^3 аммиака водного по 4.2.14, при этом пипетки погружают каждый раз до половины высоты склянки и по мере выливания раствора поднимают вверх, затем закрывают склянку и перемешивают содержимое. После отстаивания и осветления надосадочную жидкость переливают с помощью сифона в кислородную склянку и производят фиксацию и определение растворённого кислорода в соответствии с 10.1.

Если вода содержит трудноосаждаемые взвешенные вещества, которые могут вызвать значимое снижение концентрации кислорода вследствие деятельности микроорганизмов, к ней перед добавлением растворов сульфата алюминия и аммиака добавляют 2 см^3 смешанного раствора сульфаминовой кислоты и сульфата меди по 9.3.7.

10.2.2 При концентрации нитритного азота в воде более 0,05 мг/дм^3 перед растворением осадка гидроксида марганца при добавлении раствора соляной кислоты (2:1) в пробу следует внести 1 см^3 раствора сульфаминовой кислоты по 9.3.12. Эта операция не выполняется, если в ходе осаждения взвесей в пробу уже добавляли смешанный раствор, содержащий сульфаминовую кислоту.

Если в пробе присутствует активный хлор, то после заполнения склянки добавляют 1 см^3 смешанного раствора сульфата натрия и тиоцианата калия по 9.3.10. Затем проводят повторную проверку на наличие окислителей (и при необходимости снова добавляют смешанный раствор).

В присутствии восстановителей последовательность анализа изменяется. В этом случае после заполнения кислородной склянки пробой воды в неё добавляют 0,5 см^3 раствора соляной кислоты (2:1) и 0,5 см^3 смешанного раствора сульфата и гипохлорита натрия по 9.3.9. Склянку закрывают пробкой, перемешивают и оставляют в тёмном месте. Через 30 мин для удаления избытка непрореагировавшего гипохлорита приливают 1 см^3 смешанного раствора сульфата натрия и тиоцианата калия. Пробу перемешивают и через 10 мин выполняют фиксацию и определение кислорода в соответствии с 10.1.

При массовой концентрации в анализируемой воде железа (III) более 1 мг/дм^3 в пробу перед добавлением раствора кислоты следует внести 1 см^3 раствора фторида калия по 9.3.8.

11 Обработка результатов измерений

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

$$X = \frac{8 \cdot c(Na_2S_2O_3) \cdot V_т \cdot V_к \cdot 1000}{V_2 \cdot (V_к - V_1)}, \quad (5)$$

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 (объём), см^3;

1000 – коэффициент пересчета;

V_1 – суммарный объём растворов хлорида марганца и йодида калия, добавленных в склянку при фиксации растворённого кислорода, см^3 (если проводилось устранение мешающего влияния нитритов и других восстановителей, а также активного хлора, V_1 должен включать также суммарный объём растворов реактивов по 10.2.2);

V_2 – объём аликвоты пробы воды, титруемой тиосульфатом (взятый для титрования), см^3.

12 Оформление результатов измерений

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

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P=0,95), \qquad (6)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$), мг/дм^3; при превышении предела повторяемости поступают согласно 13.2.5;

$\pm\Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации растворённого кислорода, мг/дм^3, в соответствии с таблицей 1.

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

$$\overline{X} \pm \Delta_л \ (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (7)$$

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

12.3 Степень насыщения растворённым кислородом пробы воды x, %, при необходимости рассчитывают по формуле

$$x = \frac{\overline{X} \cdot 100}{C_н}, \qquad (8)$$

где $C_н$ – нормальная концентрация растворённого кислорода с учётом реального атмосферного давления, температуры и минерализации пробы, мг/дм^3.

12.4 Для расчёта нормальной концентрации растворённого кислорода в соответствии с реальным атмосферным давлением и минерализацией находят равновесную массовую концентрацию растворённого кислорода при измеренной в момент отбора температуры воды в соответствии с приложением А. Из найденного значения равновесной концентрации вычитают на каждые 1000 мг/дм^3 солей 0,0840 мг/дм^3 при температуре 0 °С, 0,0622 мг/дм^3 при 10 °С, 0,0478 мг/дм^3 при 20 °С и 0,0408 мг/дм^3 при 30 °С. Поправку для промежуточных значений температуры и минерализации находят методом интерполяции.

Расчёт нормальной концентрации $C_н$, мг/дм^3, при реальном давлении рассчитывают по формуле

$$C_н = \frac{C'_н \cdot P}{760}, \quad (9)$$

где $C'_н$ – равновесная концентрация с учётом минерализации и температуры;

P – реальное атмосферное давление, мм рт. ст.

12.5 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

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (10)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений массовой концентрации растворённого кислорода, мг/дм^3.

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

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (11)$$

где σ_r – показатель повторяемости для массовой концентрации, равной $(X_1 + X_2)/2$, мг/дм^3, в соответствии с таблицей 1.

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \leq r_п. \qquad (12)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (12) 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 внутрилабораторной прецизионности

13.3.1 Контрольные процедуры при контроле внутрилабораторной прецизионности измерения массовой концентрации растворённого кислорода в пробах природных вод осуществляют с использованием двух контрольных проб (с учётом проведения двух параллельных измерений каждой пробы), отбираемых дополнительно к рабочим пробам.

13.3.2 При реализации контрольной процедуры получают два усредненных результата контрольных измерений массовой концентрации растворённого кислорода $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ в одной и той же пробе воды в условиях внутрилабораторной прецизионности (разные исполнители, посуда, реактивы).

13.3.3 Результат контрольной процедуры $R_к$, мг/дм^3 рассчитывают по формуле

$$R_к = \overline{X}_1 - \overline{X}_2 \qquad (13)$$

и сравнивают с пределом внутрилабораторной прецизионности ($R_л$).

13.3.4 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, если выполняется условие

$$R_к \leq R_л . \qquad (14)$$

Примечание – На стадии внедрения методики в лаборатории допустимо $R_л$ устанавливать на основе выражения: $R_л = 0{,}84 \cdot R$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13.3.5 Контроль внутрилабораторной прецизионности проводят два раза в месяц.

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 таблицей 1.

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 массовая 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

Приложение Б
(рекомендуемое)

Получение раствора гипохлорита натрия из препаратов на основе дихлоризоцианурата натрия

Б.1 Дополнительные реактивы для получения раствора гипохлорита натрия

Дихлоризоцианурат натрия, импортный или таблетки «Жавель Солид» фирмы «JASOL», или таблетки «Хлоритэкс» фирмы «Маркопул кемиклс», или таблетки «Жавельон/НовелтиХлор» фирмы «Етс. Линосье».

Б.2 Получение раствора гипохлорита натрия

Б.2.1 К препаратам, содержащим дихлоризоцианурат натрия, относятся собственно реактив дихлоризоцианурат натрия, а также препараты-антисептики. К препаратам-антисептикам, содержащим дихлоризоцианурат натрия, относятся «Жавель Солид» фирмы «Жазол», «Жавельон/НовелтиХлор» фирмы «Етс.Линосье», «Хлоритэкс» фирмы «Маркопул кемиклс» или аналогичные препараты других фирм, выпускаемые в виде растворимых в воде таблеток.

Дихлоризоцианурат в воде гидролизуется с образованием гипохлорита натрия (раствор активного хлора).

Б.2.2 Для приготовления раствора гипохлорита натрия из дихлоризоцианурата натрия в стакане вместимостью 100 $см^3$ взвешивают 4,0 г реактива и растворяют его в 50 $см^3$ дистиллированной воды. Массовая концентрация активного хлора в полученном растворе составляет около 40 $мг/см^3$.

Б.2.3 Для приготовления раствора гипохлорита натрия из таблеток массой от 3 до 4 г («Жавель Солид», «Жавельон/НовелтиХлор» или их аналоги) в стакане вместимостью 100 $см^3$ растворяют таблетку препарата в 50 $см^3$ дистиллированной воды. Если после растворения образовался осадок, раствор осторожно декантируют. Массовая концентрация активного хлора в полученном растворе составляет около 30 $мг/см^3$.

Для приготовления раствора гипохлорита из таблеток большей массы (например, «Хлоритэкс»), следует пропорционально увеличить объём дистиллированной воды, либо использовать для растворения часть таблетки массой от 4 до 5 г.

Б.2.4 Приготовление растворов гипохлорита из препаратов дихлоризоцианурата натрия проводят в вытяжном шкафу. Точную массовую концентрацию активного хлора устанавливают йодометрическим титрованием согласно 9.6 перед использованием.

Хранят растворы гипохлорита натрия в холодильнике в тёмных склянках, помещённых в полиэтиленовый пакет, до уменьшения массовой концентрации активного хлора до 20 $мг/см^3$.

Библиография

[1]	Технические условия ТУ 25-11.1513–79	Барометр-анероид метеорологический БАММ-1
[2]	Технические условия ТУ 2642-001-33813273–97	Стандарт-титры (Фиксаналы; Нормадозы)
[3]	Технические условия ТУ 6-09-2437–79	Сульфаминовая кислота (амидосульфокислота)
[4]	Технические условия ТУ 6-09-4711–81	Реактивы. Кальций хлористый (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: массовая концентрация, растворённый кислород, природная вода, методика измерений, йодометрический метод

Лист регистрации изменений

Порядковый номер изменения	Номер страницы				Номер регистрации изменения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	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: info@gidrohim.com

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений № 419.RA.RU.311345–2019

Методика измерений массовой концентрации растворённого кислорода в водах йодометрическим методом в диапазоне от 1,0 до 15,0 мг/дм^3,

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

содержащаяся в РД 52.24.419–2019 Массовая концентрация растворённого кислорода в водах. Методика измерений йодометрическим методом (г. Ростов-на-Дону, 2019 год, 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 1 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор М.М. Трофимчук

Главный метролог А.А. Назарова

Дата выдачи свидетельства 03.04.2019.

Приложение
к свидетельству № 419.RA.RU.311345–2019
об аттестации методики измерений массовой концентрации растворённого кислорода в водах йодометрическим методом

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

Диапазон измерений массовой концентрации растворённого кислорода 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 точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 1,0 до 3,0 включ.	0,03·X	0,05·X	0,10·X
Св. 3,0 до 15,0 включ.	0,01·X	0,016·X	0,032·X

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации растворённого кислорода 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
От 1,0 до 3,0 включ.	0,08·X	0,14·X
Св. 3,0 до 15,0 включ.	0,03·X	0,044·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 52.24.419–2019.

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