МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ БИОХИМИЧЕСКОЙ ПОТРЕБНОСТИ В КИСЛОРОДЕ В СТОЧНЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Федеральный реестр (ФР)
ФР .1.31.2010.07688

Методика допущена для целей производственного экологического контроля



Волгоград 2010

gost.e-ecolog.ru

ФР.1.31.2010.07688

Методика разработана

ОО по Волгоградской области «Центр Экологического Контроля», являющейся базовым подразделением метрологической службы хлорной и содовой подотраслей химической, нефтехимической промышленности.

Аттестат аккредитации метрологической службы на право аттестации методик выполнения измерений и проведения метрологической экспертизы документов № 01.00245-2008 от 17.12.2008 г.

Регистрационный номер МВИ по отраслевому реестру Р 76/147-2010.

Министерство промышленности, науки и технологии Российской Федерации
Департамент химической, нефтехимической промышленности

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

Разработчик: ОО по Волгоградской области «Центр Экологического Контроля»
Почтовый адрес: 400086, г. Волгоград, ул. Героев Малой Земли, 69
Тел. (8442) 61-40-04
Факс (8442) 61-40-05
e-mail: gost.e-ecolog.ru

Экз.№

Воронович Н.В, Налимова С.С. Методика выполнения измерений массовой концентрации биохимической потребности в кислороде в сточных водах и природных водах титриметрическим методом

Табл. _4___ Библиогр. _3

СОДЕРЖАНИЕ

1 НАЗАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ 4

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ 5

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ 6

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ 7

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ 8

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА 9

7 УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ 9

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ 9

9 ОТБОР ПРОБ 17

10 УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ 17

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ 18

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 21

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 13

14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ 24

15 БИБЛИОГРАФИЯ 27



1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика предназначена для определения массовой концентрации биохимического потребления кислорода (БПК) в сточных и природных водах.

Биохимическим потреблением кислорода называют количество кислорода в миллиграммах, требуемое для окисления органических веществ, находящихся в 1 $дм^3$ исследуемой жидкости, в аэробных условиях, при 20°С, в результате происходящих в воде биохимических процессов за определенный период времени (5, 10, 20 суток). Продолжительность инкубации, равная пяти суткам, признана стандартной ($БПК_5$). За БПК полное принимают биохимическое потребление кислорода за 20 суток ($БПК_{20}$). Биохимическое потребление кислорода не учитывает расход кислорода на нитрификацию, т.е. превращение аммонийных ионов в нитрит-ионы, а затем в нитрат-ионы.

Методика выполнения измерения БПК применяется при определении следующих параметров:

- полной и удельной нагрузок на 1 г сухого «активного ила» при эксплуатации биологических очистных сооружений;
- возможности биохимического окисления для различных веществ промышленного производства;
- возможности существования и аэробного развития в исследуемой воде колоний бактерий «активного ила» и способности присутствующих в ней веществ окисляться данной колонией.

При определении БПК предварительная адаптация микрофлоры для заражения имеет решающее значение (предусмотрено в п.8.3.3).

При выполнении измерения БПК в натуральной (взболтанной) пробе исследуемой воды, определяют количество органических веществ в растворенной форме и во взвешенном состоянии; в фильтрованной пробе определяют количество органических веществ только в растворенной форме.

Определение БПК в промышленных и хозяйственно-бытовых сточных водах поступающих на биологическую очистку, необходимо для установления технологических параметров очистки, расчета окислительной мощности биологических очистных сооружений.

В сточных водах после биологической очистки значение БПК указывает на эффективность химических процессов в аэротенках (биофильтрах).

В поверхностных водоемах величина БПК является показателем степени чистоты и жизненного уровня водоема.

Если в пробе присутствуют сульфиды, нитриты, железо двухвалентное, органические восстановители в концентрации свыше 0.1 $мг/дм^3$, снижение количества растворенного кислорода происходит за счет прямого окисления присутствующих в исследуемой пробе восстановителей. Устранение мешающего влияния восстановителей предусмотрено в ходе выполнения измерений (п.11.4).

Метод не применим в случае присутствия в исследуемой пробе минеральных солей по сухому остатку свыше 10 г/дм^3.

В присутствии веществ, подавляющих процессы жизнедеятельности микроорганизмов в кислородной склянке, результаты измерения БПК занижаются. К данным веществам относятся: ртуть (свыше 0,005 мг/дм^3), хром, никель (свыше 0,2 мг/дм^3), кадмий, цинк (свыше 0,3 мг/дм^3), медь (свыше 0,01 мг/дм^3), хлорамин, хлор активный, дихлорэтан (свыше 2,0 мг/дм^3), винилхлорид (свыше 0,3 мг/дм^3), хлорорганические соединения (в суммарной концентрации свыше 3 мг/дм^3).

При определении БПК в сточных водах, содержащих вещества, которые реагируют с элементарным йодом (органические вещества и минеральные восстановители) проводят анализ с поправкой на йодопотребление (предусмотрено в ходе определения п. 11.4).

Диапазон измерения биохимического потребления кислорода ($БПК_{полн.}$) данной методикой:

- **от 1,50 мгO_2/дм^3 до 8000 мгO_2/дм^3** для химзагрязненных, хозбытовых сточных вод до и после биологической очистки;
- **от 0,50 мгO_2/дм^3 до 300 мгO_2/дм^3** для природных поверхностных и подземных вод.

2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

2.1 При соблюдении всех регламентированных условий и проведении измерений в точном соответствии с методикой погрешность результатов измерений (и ее составляющие) не превышает значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Объект	Диапазон измерения содержания БПК, мгO_2/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95) ±δ, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
Сточные воды	От 1,50 до 5,00 вкл.	25	12,8
	Св. 5,00 до 100 вкл.	10	5,0
	Св. 100 до 8000 вкл.	8	4,0
Природные воды	От 0,50 до 5,00 вкл.	25	12,8
	Св. 5,00 до 100 вкл.	10	5,0
	Св. 100 до 300 вкл.	8	4,0

2.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведение испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в лаборатории.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1 Средства измерений

1	Весы высокого и среднего класса точности	ГОСТ 24104–01
2	Колбы мерные 1-100-2, 1-200-2, 1-500-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770-74
3	Пипетки 1-2-1, 1-2-2, 2-2-5, 2-2-10, 2-2-25, 2-2-50, 2-2-100	ГОСТ 29169 – 91
4	Бюретки 1-3-2-25-0.1, 1-1-2-10-0.5	ГОСТ 29251-91
5	Цилиндры 1-50-2, 1-100-2, 1-250-2,1-1000-2	ГОСТ 1770-74
6	Набор (1 – 100) г $F_1 - F_2$	ГОСТ 7328– 2001
7	Секундомер « Агат »	ТУ 25-1819.0021-90
8	Иономер универсальный И-130, И-120	ГОСТ 15150-69
9	ТермометрТЛ-4, (0-150) °С, с ценой деления 0.1 °С	ГОСТ 28498-90
10	Стандартный образец состава раствора БПК с массовой концентрацией БПК 204 мгO_2/дм^3, или другие стандартные образцы, аттестованные в установленном порядке, с относительной погрешностью аттестованного значения не более ± 5 мгO_2/дм^3	ГСО 8048-94

3.2 Вспомогательные устройства и оборудование

1	Воронки стеклянные В-36-80-ХС	ГОСТ 25336-82Е
2	Стаканчик СВ 14/8, СВ 34/12, СН 85/14, СН 45/13	ГОСТ 25336-82
3	Фильтр обеззоленный «белая лента»	ТУ 6-09-1678-86
4	Стаканы В-1-250 ТС, В-1-500 ТС, В-1-1000 ТС	ГОСТ 25336-82
5	Колбы КН 2-250 ТС-18, КН 2-500 ТС-40	ГОСТ 25336-82
6	Кружки фарфоровые 1, 2	ГОСТ 9147-80
7	Шкаф сушильный ШСС или СНОЛ, обеспечивающий температуру нагрева (150±2)°С	ТУ 64-1-909-80
8	Термостат биологический ХТ-3/40-1	ТУ РБ 28610042.001-99
9	Капельница 2-25 ХС	ГОСТ 25336-82
10	Кислородная склянка с притертой крышкой, объемом 100 см^3	
11	Сосуд СЦ 5, 10	ГОСТ 25336-82
12	Универсальная индикаторная бумага	ТУ 6-09-1181-76
13	Ткань типа мельничный газ № 19-25	ГОСТ 4403
14	Склянка материальная для отбора и хранения проб, объем 500-1000см^3	
15	Микрокомпрессор	

3.3 Реактивы и материалы

1	Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
2	Калий фосфорнокислый, однозамещенный	ГОСТ 4198-75
3	Натрий фосфорнокислый, двузамещенный	ГОСТ 4172-77
4	Аммоний хлористый, «ч.д.а»	ГОСТ 3773-72
5	Натрия гидроокись, «ч.д.а»	ГОСТ 4328-77

«Центр Экологического Контроля»

6	Кислота серная	ГОСТ 4204-77
7	Йодид калия	ГОСТ 4232-74
8	Калий фосфорнокислый, двузамещенный	ГОСТ 2493-75
9	Карбамид	ГОСТ 6691-77
10	Натрия сульфит	ГОСТ 195-77
11	Марганец сернокислый, «хч»	ГОСТ 435-77
12	Марганца хлорид , «хч»	ГОСТ 612-75
13	Гидроокись калия	ГОСТ 24363-80
14	Йод, «хч»	ГОСТ 4159-79
15	Магния сульфат, «хч»	ГОСТ 4523-77
16	Кальций хлористый, «хч»	ГОСТ 4460-77
17	Железо хлорное, «хч»	ГОСТ 4147-74
18	Натрий серноватистокислый, «хч»	ГОСТ 27068-86
19	Крахмал	ГОСТ 10163-76
20	Соляная кислота	ГОСТ 3118-77
21	Щавелевая кислота	ТУ 6-36-0204229-1047-91
22	Калий марганцевокислый	ГОСТ 20490-75
23	Бихромат калия	ГОСТ 4220-75
24	Бикарбонат натрия	ГОСТ 4201-79
25	Кальций хлористый обезвоженный, ч	ТУ 6-09-4711-83Е

Примечание: *допускается применение иных средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше и обеспечивают требуемую точность измерений.*

Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод определения БПК основан на подборе разбавлений исследуемых проб с целью создания условий для жизнедеятельности микроорганизмов, в результате чего происходит окисление различных присутствующих в пробе органических веществ.

Процесс в кислородной склянке протекает по схеме (синтез клеточных веществ):

$$C_xH_yO_zN + NH_3 + O_2 \xrightarrow{\text{ферменты}} C_5H_8O_2N + (X-5)\,CO + Q\ \text{ккал}$$

где $C_5H_8O_2N$ – среднее соотношение основных элементов в клеточном веществе бактерий.

Результат БПК рассчитывают исходя из значений растворенного кислорода до и после инкубации. Инкубацию проводят при стандартных условиях (20 °С, без доступа воздуха и света, в специальном термостате, в кислородных склянках с гидрозатвором) в течение 3, 5, 10, 20 суток. Суммарное количество растворенного кислорода, расходуемое при этом, соответствует величине $БПК_{полного}$.

Йодометрический метод определения растворенного кислорода основан на взаимодействии в щелочной среде гидроокиси марганца с растворенным в воде кислородом. Гидроокись марганца, количественно связывая растворенный в воде кислород, переходит в нерастворимое соединение Mn^{+4} коричневого цвета. При подкислении раствора в присутствии избытка йодистого калия образуется йод, количество которого эквивалентно содержанию растворенного кислорода.

Реакции протекают по следующим уравнениям:

- фиксация растворенного кислорода в щелочной среде:

$$MnCl_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaCl + Mn(OH)_2$$

$$Mn(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow Mn(OH)_4$$

- выделение йода, эквивалентного количеству связанного кислорода, в кислой среде

$$Mn(OH)_4 + 2KI + 2H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O + I_2$$

- йодометрическое определение количества йода, эквивалентного количеству растворенного кислорода, тиосульфатом натрия

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Для получения достоверных результатов измерения БПК необходимо строго соблюдать следующие условия:

- во время инкубации количество присутствующего кислорода в пробе должно соответствовать его потреблению. Это зависит от степени разбавления проб, от применения одной и той же разбавляющей воды и одного и того же способа обработки воды перед анализом;
- содержание растворенного кислорода в пробе должно оставаться в течение всего времени инкубации таким, чтобы обеспечивались нормальные условия протекания аэробных биохимических процессов. Эти условия соблюдаются, если анализируемая проба или смесь пробы с разбавляющей водой будет насыщена перед началом определения кислородом воздуха до (7,5 – 9,5) мгO_2/дм^3 и, во время инкубационного периода, произойдет снижение концентрации растворенного кислорода не менее чем на 50 % и не более чем на 80 % и содержание растворенного кислорода на 5 сутки инкубации составит не менее 2 мг O_2/дм^3.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений биохимического потребления кислорода необходимо соблюдать требования техники безопасности (ТБ) при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-91, требования пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79, требования положения о системе управления промышленной безопасностью и охраной труда.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

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

Операции по данной МВИ могут быть выполнены лаборантом с квалификацией 5 разряда , согласно «Единому тарифно-квалификационному справочнику работ и профессий рабочих».

Время, необходимое для выполнения одного измерения - 51,1 минут.

7 УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения по данной методике выполняют при следующих условиях:

7.1 Атмосферное давление 97,3 – 104,6 кПа (730 – 780 мм.рт.ст.).

7.2 Температура воздуха (15-30) °С.

7.3 Относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре 25°С.

7.4 Напряжение питания электросети (220±22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка посуды

8.1.1 Вся посуда и вспомогательные материалы для отбора и хранения проб должны быть вымыты. Стенки посуды смачивают «хромовой смесью», выдерживают от 1 часа до 1 суток в вытяжном шкафу. Промывают водопроводной водой несколько раз, обрабатывают натрием углекислым кислым, снова промывают водопроводной водой, ополаскивают 3 - 4 раза дистиллированной водой и высушивают.

Нельзя использовать для мытья посуды поверхностно-активные вещества и органические растворители.

Кислородные склянки должны храниться закрытыми стеклянными притертыми пробками.

8.1.2 Приготовление «хромовой смеси»

Операции по приготовлению «хромовой смеси» проводят в вытяжном шкафу.

Навеску калия двухромовокислого 10.0 г, взвешенную с точностью 0.1 г, количественно переносят в фарфоровую кружку. Мерным цилиндром вместимостью 100 см^3 отмеряют 100 см^3 концентрированной серной кислоты и осторожно добавляют в фарфоровую кружку. Перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения бихромата калия. Хранят «хромовую смесь» в посуде из толстостенного стекла в вытяжном шкафу, не более 1 года (при сохранении смесью темно-оранжевого цвета).

8.1.3 Калибровка кислородных склянок

Склянку тщательно моют, высушивают, закрывают пробкой и взвешивают с точностью 0,01 г.

Наполняют склянку дистиллированной водой до краев и закрывают пробкой таким образом, чтобы под пробкой не осталось пузырьков воздуха. Обтирают склянку досуха и снова взвешивают с точностью до 0,01 г.

Разность в весе дает массу воды в склянке, которую для перевода в объем, необходимо разделить на коэффициенты приведенные в таблице 2 (при соответствующей температуре).

Таблица 2

Температура воды, °С	Коэффициент перевода с массы на объем
15	0.998
20	0.997
25	0.996

8.2 Подготовка пробы

БПК определяют в натуральной (взболтанной) пробе, пробе после отстаивания взвешенных частиц или в фильтрованной пробе.

- При определении в натуральной пробе перед началом выполнения измерения исходную пробу тщательно перемешивают.

- Пробу, содержащую механические примеси (песок, мусор, землю), отстаивают. Отстаивание проб проводят в цилиндрах. Сточные воды отстаивают в течение 2-х часов, природные в течение 0,5 часа. Сифоном отбирают верхнюю отстоянную часть для определения БПК.

- Фильтрование проб применяют, если в исследуемых пробах присутствуют живые организмы (дафнии, циклопы, водяные жуки) или низшая водная растительность (водоросли). Для фильтрования используют ватно-марлевые фильтры или ткань типа «мельничный газ».

8.3 Подготовка разбавляющей воды

8.3.1 Дистиллированная вода, используемая для приготовления разбавляющей воды, не должна содержать веществ, оказывающих влияние на определение БПК (меди более 0,01 мг/дм^3, цинка более 1,0 мг/дм^3, хлорамина и органических веществ).

Дистиллированную воду, предназначенную для приготовления разбавляющей воды, насыщают кислородом, аэрируя микрокомпрессором до концентрации растворенного кислорода не менее (8,0 ± 0,5) мгO_2/дм^3 и не более (9,0± 0,5) мг O_2/дм^3.

В день применения в разбавляющей воде измеряют содержание растворенного кислорода, значение pH среды, температуру. Значение pH должно находиться в диапазоне 7,0-8,0 ед.pH. Для доведения pH до оптимальных значений используют бикарбонат натрия (0,3 г на 1 дм^3 разбавляющей воды)

В сосуд СЦ цилиндром вместимостью 1 дм^3 отмеряют 1 дм^3 дистиллированной воды, насыщенной при 20 °С кислородом воздуха и с оптимальным значением pH. Пипетками вместимостью 1 см^3 строго последовательно прибавляют 1,0 см^3 фосфатного буферного раствора, 1,0 см^3 раствора сульфата магния, 1,0 см^3 раствора хлорида кальция, 1,0 см^3 раствора хлорида железа (III). Перемешивают. Пипеткой вместимостью 1 см^3, непосредственно перед применением, вносят 1 см^3 культуры микроорганизмов в 1 дм^3 разбавляющей воды.

8.3.2 Проверка степени чистоты разбавляющей воды холостым опытом

При определении $БПК_5$ или $БПК_{полн.}$ разница между значениями средних концентраций кислорода в пробе холостого опыта нулевого дня и через 5-суточный срок инкубации не должна превышать 0,5 мгO_2/дм^3.

8.3.3 Подготовка микрофлоры для заражения разбавляющей воды

Поскольку определение БПК является биологическим методом, то разбавляющая вода должна содержать микроорганизмы, способные разлагать присутствующие в исследуемой пробе органические соединения.

8.3.3.1 При контроле химически загрязненных сточных вод, поступающих на биологические очистные сооружения, необходимо брать активный ил с действующих биологических очистных сооружений, для заражения разбавляющей воды. Свежеотобранный активный ил (или допускается сохранение пробы активного ила в холодильнике в открытом виде не более 3-х суток) необходимо внести в разбавляющую воду в таком количестве, чтобы БПК разбавляющей воды было не более 0,5 мгO_2/дм^3. В зависимости от дозы активного ила, на 1 дм^3 разбавляющей воды вносят (0,2-1,0) см^3 активного ила. Активный ил содержит адаптированную микрофлору для биологического окисления специфических органических веществ исследуемой пробы.

8.3.3.2 Можно использовать биологически очищенную сточную воду с действующих очистных сооружений. При использовании очищенной воды для заражения разбавляющей воды, ее, в количестве (20-25) см^3 добавляют на 1 дм^3 разбавляющей воды и используют для выполнения измерений.

8.3.3.3 При отсутствии очищенной или хозяйственно-бытовой сточной воды можно добавить аквариумный активный ил, но, при этом, необходимо помнить, что при определении БПК неадаптированной микрофлорой, результат будет занижен практически до «отсутствия», поэтому заражение аквариумной микрофлорой применимо при постанове опытов на пробах биологически очищенных сточных вод, сбрасываемых в природный водоем; оценке качества природных подземных вод по показателю БПК. В случае оценки БПК самого водоема рекомендуется выделять для заражения бактерии придонного слоя.

В случае использования бактерий придонного ила водоема или бактерий, содержащихся в хозфекальных сточных водах, предварительно 100 см^3 пробы фильтруют через фильтр «белая лета». Затем бактерии в фильтрате

Экологического контроля»

концентрируют на мембранном фильтре, промывают 1 %-ным раствором хлорида натрия и далее смывают с фильтра в разбавляющую воду.

8.4 Приготовление растворов солей для разбавляющей воды

8.4.1 Приготовление фосфатно-буферного раствора

В стаканчиках СВ 34/12 взвешивают с точностью 0,01 г 8,50 г однозамещенного фосфорнокислого калия, 21,75г двузамещенного фосфорнокислого калия, 33,40 г двузамещенного фосфорнокислого натрия и 1,70 г хлорида аммония. В каждый стаканчик приливают по 100 $см^3$ дистиллированной воды отмеренной цилиндром вместимостью 100 $см^3$ и тщательно перемешивают до растворения солей. В мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ последовательно количественно переносят растворы солей, перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой.

Реактив хранят в склянке из темного стекла, в темном месте, при комнатной температуре, не более 1 месяца.

8.4.2 Приготовление раствора сульфата магния

В стаканчике СВ 34/12 взвешивают с точностью 0,01 г навеску сульфата магния 22,50 г. Количественно, при помощи дистиллированной воды переносят ее в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой.

Реактив хранят в склянке из темного стекла, в темном месте, при комнатной температуре, не более 1 месяца.

8.4.3 Приготовление раствора хлорида кальция

В стаканчике СВ 34/12 взвешивают с точностью 0,01 г навеску хлорида кальция 27,50г. Количественно, при помощи дистиллированной воды, переносят ее в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой.

Реактив хранят в склянке из темного стекла, в темном месте, при комнатной температуре, не более 1 месяца.

8.4.4 Приготовление раствора хлорида железа (III)

В стаканчике СВ 14/8 взвешивают с точностью 0,01 г навеску хлорида железа (III) 0,25 г. Количественно, при помощи дистиллированной воды, переносят ее в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой.

Реактив хранят в склянке из темного стекла, в темном месте, при комнатной температуре, не более 1 месяца.

8.5 Приготовление реактива Винклера

В стаканчике СВ 14/8 взвешивают с точностью 0,01 г навеску калия йодистого 15,00 г; в стаканчике СВ 34/12 - навеску гидроокиси натрия 50,00 г.

Количественно, при помощи 20 $см^3$ дистиллированной воды, отмеренной цилиндром вместимостью 25 $см^3$, переносят навеску калия йодистого в стакан вместимостью 100 $см^3$. Растворяют при перемешивании.

Количественно, при помощи 50 $см^3$ дистиллированной воды, отмеренной цилиндром вместимостью 50 $см^3$ переносят навеску гидроокиси

натрия в фарфоровый стакан вместимостью 100 $см^3$. Растворяют при перемешивании. Охлаждают.

Полученные растворы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Перемешивают и доводят объем до метки дистиллированной водой. При наличии мути раствор фильтруют через фильтр «белая лента».

Реактив хранят в склянке из темного стекла с плотно закрытой резиновой пробкой, не более года, если нет помутнения, хлопьев.

8.6 Приготовление раствора хлорида (сульфата) марганца

В стаканчике СН 85/14 взвешивают с точностью 0,01 г навеску хлорида марганца 425,00 г. Количественно, при помощи 500 $см^3$ дистиллированной воды, отмеренной цилиндром вместимостью 500 $см^3$, переносят навеску хлорида марганца в стакан вместимостью 1000 $см^3$. Растворяют при перемешивании. Количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят дистиллированной водой до метки.

Раствор хранят в склянке из темного стекла с плотно закрытой крышкой, не более года, если нет помутнения, хлопьев.

Вместо раствора хлорида марганца можно использовать раствор сульфата марганца.

В стаканчике СН 85/14 взвешивают с точностью 0,01 г навеску сульфата марганца ($MnSO_4 \cdot 2H_2O$) 400,00 г. Количественно, при помощи 500 $см^3$ дистиллированной воды, отмеренной цилиндром вместимостью 500 $см^3$, переносят навеску сульфата марганца в стакан вместимостью 1000 $см^3$. Растворяют при перемешивании. Количественно переносят в колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят дистиллированной водой до метки.

Раствор хранят в склянке из темного стекла с плотно закрытой крышкой, не более года, если нет помутнения, хлопьев.

8.7 Приготовление раствора крахмала с массовой долей 0,5 %

В стаканчике СН 45/13 взвешивают с точностью 0,01 г навеску крахмала 0,50 г и растворяют в 20 $см^3$ дистиллированной воды.

В термостойкий стакан вместимостью 250 $см^3$ вносят 80 $см^3$ дистиллированной воды, отмеренной цилиндром вместимостью 100 $см^3$. Ставят стакан на плитку и доводят воду до кипения. В кипящую воду вливают раствор крахмала, постоянно перемешивая, кипятят (3±0,5) минут. Стакан снимают с плитки, раствор охлаждают.

Раствор хранят не более 5 дней, в склянке из темного стекла.

8.8 Приготовление раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$

Допускается приготовление раствора тиосульфата натрия из фиксанала.

Раствор тиосульфата натрия готовят по ГОСТ 25794.2-83.

В стаканчике СВ 14/8 взвешивают с точностью 0,0001 г 25,0000 г тиосульфата натрия. Количественно переносят при помощи 200 $см^3$ дистиллированной воды, отмеренной цилиндром вместимостью 250 $см^3$, в

мерную колбу вместимостью 1 дм^3. В колбу с раствором тиосульфата натрия пипеткой вместимостью 10 см^3 вносят 10 см^3 изобутилового спирта. Тщательно перемешивают и доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой.

Раствор годен к применению через 10-14 суток. Хранят раствор в склянке из темного стекла, при комнатной температуре, не более 3-х месяцев.

8.8.1 Определение коэффициента поправки раствора тиосульфата натрия

Навеску бихромата калия массой (0,1500-0,2000) г помещают в стаканчик СВ 14/8 и высушивают в сушильном шкафу при температуре (100±5) °С до постоянной массы. Перед каждым взвешиванием навеску охлаждают в эксикаторе, заполненном хлористым кальцием обезвоженным, в течение (30±2) мин. Операцию высушивания повторяют до получения постоянной массы навески. Масса навески считается постоянной, если результат взвешивания отличается от предыдущего взвешивания не более чем на 0,0002г.

Количественно при помощи 50 см^3 дистиллированной воды, отмеренной цилиндром вместимостью 50 см^3, переносят навеску в коническую колбу с пришлифованной пробкой, вместимостью 500 см^3. Пипеткой вместимостью 10 см^3 вносят в колбу 10 см^3 раствора калия йодистого с массовой долей 30 %. Перемешивают. Далее в эту же колбу пипеткой вместимостью 20 см^3 вносят 20 см^3 раствора серной кислоты с массовой долей 20 %, перемешивают. Сразу закрывают колбу пробкой, смоченной в растворе йодистого калия. Перемешивают и выдерживают раствор в темноте в течение (10±0,1) минут.

По истечение указанного времени пробку и стенки колбы обмывают 50 см^3 дистиллированной воды. Добавляют в колбу 200 см^3 дистиллированной воды, отмеренной цилиндром вместимостью 250 см^3.

Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1н) до перехода окраски раствора в светло-желтую. Затем прибавляют 2 см^3 раствора крахмала с массовой долей 0,5 % и продолжают титрование при тщательном перемешивании до перехода синей окраски раствора в светло-зеленую.

Вычисляют поправочный коэффициент по формуле (1)

$$K = \frac{m_1 \cdot 1000}{M_1 \cdot C_1 \cdot V}, \qquad (1)$$

где, m_1- масса навески установочного вещества (калия двухромовокислого), г;

M_1 – молярная масса эквивалента установочного вещества (калия двухромовокислого – 49,03 г/моль);

C_1 – заданная молярная концентрация вещества в растворе, моль/дм^3;

V – объем раствора натрия серноватистокислого, израсходованный на титрование, см^3.

Коэффициент поправки вычисляют с точностью до четвертого десятичного знака по каждой навеске установочного вещества (не менее трех раз). Расхождения между коэффициентами не должны превышать 0,001. Из вычисленных значений коэффициентов рассчитывают среднеарифметическое

экологического контроля»

значение. Значение коэффициента поправки должно находиться в интервале (1,00±0,03).

8.8.2 Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,01 моль/дм^3 (0,01 н)

Пипеткой вместимостью 10 см^3 вносят 10,0 см^3 раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/дм^3, приготовленного по п.8.8, в мерную колбу вместимостью 100 см^3, предварительно заполненную на ½ дистиллированной водой. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой.

Раствор используют свежеприготовленным.

8.9 Приготовление раствора соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм^3 (1н)

Цилиндром вместимостью 250 см^3 вносят 250 см^3 дистиллированной воды в термостойкий стакан вместимостью 500 см^3. Цилиндром вместимостью 50 см^3 осторожно вносят в стакан с водой 40.0 см^3 соляной кислоты (с уд.весом 1,185 г/см^3). Перемешивают и охлаждают. Хранят в темной склянке, не более трех месяцев, если нет помутнения и хлопьев.

8.10 Приготовление раствора гидроокиси натрия с концентрацией 1 моль/дм^3 (1н)

В стаканчике СВ 34/12 взвешивают с точностью 0,01 г 20,00 г гидроокиси натрия. Количественно переносят, при помощи 200 см^3 дистиллированной воды, отмеренной цилиндром вместимостью 250 см^3, в фарфоровую кружку вместимостью 500 см^3. Перемешивают стеклянной палочкой до растворения. Охлаждают. Количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более года, если нет помутнения и хлопьев.

8.11 Приготовление раствора йодистого калия с массовой долей 10 %

В стаканчике СВ 14/8 взвешивают с точностью 0.01 г навеску калия йодистого 10.00 г. Количественно переносят, при помощи 90 см^3 дистиллированной воды, отмеренной цилиндром вместимостью 100 см^3, в коническую колбу вместимостью 250 см^3. Перемешивают до растворения. Переливают в склянку из темного стекла.

Раствор используют свежеприготовленным.

8.12 Приготовление раствора серной кислоты в объемном соотношении 1:50

Цилиндром вместимостью 250 см^3 вносят 250 см^3 дистиллированной воды в термостойкий стакан вместимостью 500 см^3. Пипеткой вместимостью 5 см^3 осторожно вносят в стакан с водой 5,0 см^3 серной кислоты (уд. вес 1,84 г/см^3). Перемешивают и охлаждают. Хранят в темной склянке не более месяца, если нет помутнения и хлопьев.

«Центр Экологического Контроля»

8.13 Приготовление раствора серной кислоты 1:3

Цилиндром вместимостью 500 $см^3$ вносят 300 $см^3$ дистиллированной воды в термостойкий стакан вместимостью 500 $см^3$. Цилиндром вместимостью 100 $см^3$ осторожно вносят в стакан с водой 100,0 $см^3$ концентрированной серной кислоты (уд.вес 1,84 $г/см^3$). Перемешивают и охлаждают. Хранят в темной склянке не более трех месяцев, если нет помутнения и хлопьев.

8.14 Приготовление раствора тиомочевины

В стаканчике СВ 34/12 взвешивают с точностью 0,001 г навеску тиомочевины 0,250 г. Количественно переносят при помощи 100 $см^3$ дистиллированной воды, отмеренной цилиндром вместимостью 100 $см^3$, в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$. Доводят до метки дистиллированной водой. Перемешивают до растворения. Хранят в темной склянке, не более месяца, если нет помутнения и хлопьев.

8.15 Приготовление раствора йода с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ (0,1 н)

8.15.1 В стаканчике СВ 34/12 взвешивают с точностью 0,01 г навеску калия йодистого 20,00 г, количественно переносят в стакан вместимостью 250 $см^3$, заполненный 150 $см^3$ дистиллированной воды. Растворяют при перемешивании и переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^5$.

8.15.2 В стаканчике СВ 14/8 взвешивают с точностью 0,01 г навеску йода 6,35 г и количественно переносят в мерную колбу с раствором йодида калия, приготовленного по п.8.15.1. Растворяют при перемешивании. Доводят раствор до метки дистиллированной водой. Переливают в склянку из темного стекла.

Раствор используют свежеприготовленным.

8.16 Приготовление раствора перманганата калия с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ (0,1 н)

В стаканчике СВ 14/8 взвешивают с точностью 0,01 г 1,60 г перманганата калия. При помощи 200 $см^3$ дистиллированной воды, отмеренной цилиндром вместимостью 200 $см^3$, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$. Перемешивают до растворения. Доводят объем до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в склянке из темного стекла, не более месяца.

8.17 Приготовление раствора щавелевой кислоты с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ (0,1 н)

В стаканчике СВ 14/8 взвешивают с точностью 0,01 г 3,15 г щавелевой кислоты. Количественно переносят при помощи 200 $см^3$ дистиллированной воды, отмеренной цилиндром вместимостью 250 $см^3$, в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$. Перемешивают до растворения. Доводят объем до метки дистиллированной водой. Переливают в склянку из темного стекла.

Раствор используют свежеприготовленным.

8.18 Приготовление раствора йодистого калия с массовой долей 30 %

В стаканчике СВ 14/8 взвешивают с точностью 0,01 г навеску калия

йодистого 30,00 г. Количественно переносят, при помощи 70 $см^3$ дистиллированной воды, отмеренной цилиндром вместимостью 100 $см^3$, в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$. Перемешивают до растворения. Переливают в склянку из темного стекла. Раствор используют свежеприготовленным.

8.19 Приготовление раствора серной кислоты с массовой долей 20 %

В термостойкий стакан вместимостью 200 $см^3$ помещают 80 $см^3$ дистиллированной воды отмеренной цилиндром вместимостью 100 $см^3$. Осторожно приливают 11,4 $см^3$ концентрированной серной кислоты (уд вес 1,84 $г/дм^3$), отмеренной пипеткой вместимостью 25 $см^3$. Перемешивают и охлаждают. Хранят в склянке из темного стекла, не более трех месяцев.

9 ОТБОР ПРОБ

9.1 Посуда, пробоотборники для отбора проб и выполнения измерений должны быть обработаны согласно п.8.1.

9.2 Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 и ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3.2-03 в посуду из стекла с плотно закрывающейся пробкой.

9.3 Объем пробы должен быть не менее 1000 $см^3$.

9.4 Определение проводят сразу. Если проведение анализа невозможно, то пробу охлаждают до (2-5) °С, на срок не более 24 часов, поскольку величина БПК зависит от биохимических процессов, протекающих в пробе.

10 УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

10.1 Кислые или щелочные исследуемые пробы, реакция среды которых ниже или выше предела 6,0 – 8,0 ед.pH, предварительно нейтрализуют раствором гидроокиси натрия с концентрацией 1 $моль/дм^3$ (1н) или раствором соляной кислоты с концентрацией 1 $моль/дм^3$ (1н). Значение pH контролируют по иономеру.

10.2 Пробы, содержащие свободный хлор, перед определением должны быть освобождены от активного хлора. Для этого пробы обрабатывают сульфитом натрия.

В колбу вместимостью 250 $см^3$ вносят 100 $см^3$ пробы, отмеренной цилиндром вместимостью 100 $см^3$. Пипеткой вместимостью 10 $см^3$ прибавляют 10 $см^3$ серной кислоты, в объемном соотношении 1:50, приготовленной по п.8.12. Пипеткой вместимостью 10 $см^3$ вносят 10 $см^3$ раствора йодида калия с массовой долей 10 %. Перемешивают. Оттитровывают раствором сульфита натрия с концентрацией 0,025 $моль/дм^3$ (0,025 н) в присутствии индикатора крахмала с массовой долей 0,5 %.

К пробе, предназначенной для определения БПК, прибавляют эквивалентное количество раствора сульфита натрия, по результату титрования.

При содержании хлора не более 0,5 мг/дм^3 пробу отстаивают в течение 1-2 часов.

10.3 Вещества, непосредственно реагирующие с растворенным кислородом, завышают результат определения БПК. Мешающее влияние этих веществ устраняют путем увеличения времени между разбавлением пробы и фиксированием кислорода в день выполнения измерения. Кислород фиксируют через час после разбавления пробы.

10.4 Мешающее влияние органических и минеральных веществ, действующих как окислители и восстановители, а так же веществ, окисляемых йодом, учитывают проведением холостого опыта с йодной пробой по п.11.4.

10.5 Устранение мешающего влияния нитритов и определение БПК исследуемых проб, содержащих нитриты (при содержании азота нитритов свыше 0,1 мг/дм^3, с учетом разбавления).

В сточной воде, наряду с окислением углеродсодержащих соединений, происходит окисление азотсодержащих соединений. В целях получения достоверных результатов БПК для сточных вод с развитым процессом нитрификации, определение проводят в присутствии ингибитора. Для подавления нитрификации в день анализа в разбавляющую воду добавляют раствор тиомочевины, в таком количестве, чтобы его концентрация в разбавляющей воде составляла 0,5 мг/дм^3. Для этого 1,0 см^3 раствора тиомочевины, приготовленного по п.8.14, добавляют на каждый 1 дм^3 разбавляющей воды. Выполнение измерений в пробах с высоким содержанием нитритов проводят по п 11.3.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Выполнение измерений с разбавлением пробы

Для исследуемых вод с $БПК_5$ свыше 6 мгO_2/дм^3 требуется предварительное разбавление пробы. Для разбавления используют разбавляющую воду, приготовленную по п.8.4.

Для расчета необходимых разбавлений пробы определяют окисляемость бихроматным методом (ХПК). Условно принимают, что биохимическое потребление кислорода (БПК) составляет 50 % от ХПК и, что в пробе после инкубации на 5 сутки, при правильно подобранном разбавлении, должно остаться 2-4 мг/дм^3 растворенного кислорода. Для выполнения этого условия значение ХПК делят на 2 и на 5. Полученный результат показывает во сколько раз необходимо разбавить исследуемую пробу. В исследуемых водах ставят от 3 до 5 разбавлений. Дополнительные разбавления подбираются в интервале практических значений от 25% до 75% от ХПК*.

В день разведения проб необходимо соблюдать следующие условия:

- температура приготовленной смеси (20±1)°С;
- значение pH в пределах (6,5-8,0)ед.pH;
- содержание растворенного кислорода в пределах (7,5-9,5) мгО/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3, заполненную на ½ разбавляющей водой, вносят точно отмеренное количество исследуемой воды. Доводят до метки разбавляющей водой. Колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают содержимое, опрокидывая колбу не менее 10-15 раз.

Разбавленную сточную воду разливают в 5 кислородных склянок подготовленных по п. 8.1.3, наполняя их доверху и закрывая пробками таким образом, чтобы под крышкой не оставалось пузырьков воздуха.

Первая склянка- для определения растворенного кислорода в первые сутки; вторая, третья, четвертая и пятая склянки ставятся на инкубацию (при температуре 20 °С, в темном месте).

Перед определением БПК проводят измерение содержания нитритов в пробах после разведения.

В первой склянке проводят определение растворенного кислорода в первый день. Во второй склянке проводят определение $БПК_5$ (пятые сутки), в третьей - $БПК_{20}$ (двадцатые сутки), четвертую и пятую склянку используют для определения нитритов.

Если в пробе начался процесс нитрификации после пяти суток инкубации (при образовании нитритов в концентрации свыше 0,1 мг/дм^3) полученные результаты БПК являются недостоверными. В данных пробах проводят определение БПК с устранением мешающего влияния нитритов по п.10.5.

***Пример расчета разбавлений:** необходимая степень разбавления может быть оценена по результату определения ХПК, исходя из того, что соотношение между ХПК и $БПК_5$ наиболее часто лежат в пределах от 1.5 до 3. Полагая, что вода перед инкубацией при 20 °С содержит около 9 мгO_2/дм^3 кислорода можно записать:

$$\text{Степень разбавления} = \frac{предполагаемое БПК_5}{5}$$

Если предполагаемое значение БПК неизвестно, то расчет ведут по ориентировочным значениям

Значение ХПК, мгO_2/дм^3	Разведение	Процент разведения	Кратность разведения	Расчет разведения	Степень разбавления
2500.0	минимальное	25 %	4	2500.0:4:5	1/125
2500.0	среднее	50 %	2	2500.0:2:5	1/250
2500.0	максимальное	75 %	1.33	2500.0:1.33:5	1/375

11.2 Выполнение измерения растворенного кислорода при содержании нитритов с концентрацией менее 0,05 мг/дм^3

11.2.1 Бюреткой вместимостью 10 см^3 вносят в кислородную склянку, наполненную доверху анализируемой пробой, 1,0 см^3 раствора сернокислого марганца (хлорида марганца). Закрывают пробкой и хорошо перемешивают.

Бюреткой вместимостью 10 см^3 вносят в кислородную склянку 1,0 см^3 реактива Винклера. Носик бюретки, при этом, погружают ниже уровня жидкости в склянке. Склянку быстро закрывают пробкой, при этом, на вылившийся избыток пробы в расчетную формулу (2) внесена поправка).

Содержимое хорошо перемешивают, опрокидывая склянку, до образования хорошо заметного осадка. Осадку дают собраться на дне склянки в течение (10-15) минут.

11.2.2 Пипеткой вместимостью 1 $см^3$ вносят в кислородную склянку 1 $см^3$ концентрированной серной кислоты (уд.вес 1,84 $г/см^3$). Закрывают пробку и перемешивают до растворения осадка.

11.2.3 Мерной колбой вместимостью 100 $см^3$ отмеряют 100 $см^3$ полученного раствора и количественно переносят его в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$. Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия с концентрацией 0,01 моль/$дм^3$ (0,01н) до светло-соломенного цвета. Добавляют 1 $см^3$ раствора крахмала с массовой долей 0,5 % и титруют до обесцвечивания раствора. Частью оттитрованного раствора ополаскивают мерную колбу, и снова выливают эту часть в колбу для титрования. В случае появления окраски продолжают титрование раствора. Титрование считается законченным, если окраска не появляется в течение 15 секунд.

11.3 Выполнение измерений при содержании нитритов в концентрации свыше 0,05 мг/$дм^3$

11.3.1 Пипеткой вместимостью 1 $см^3$ вносят в кислородные склянки, заполненные доверху исследуемой пробой, 0,5 $см^3$ раствора серной кислоты в объемном соотношении 1:3, приготовленного по п.8.13 Перемешивают. Не допускают внесение избытка кислоты.

11.3.2. Пипеткой вместимостью 2 $см^3$ вносят 0.5 $см^3$ раствора перманганата калия с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ (0,1н) в количестве, достаточном для того, чтобы после перемешивания остался отчетливый фиолетово-красный цвет. Если окраска после перемешивания исчезает, то прибавляют еще 0,5 $см^3$ раствора перманганата калия, до получения устойчивой окраски, сохраняющейся в течение 5 минут. Объем прибавленного раствора перманганата калия фиксируют.

11.3.3 Пипеткой вместимостью 1 $см^3$ добавляют 0,5 $см^3$ раствора щавелевой кислоты с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ (0,1н) для разрушения избытка перманганата калия. Перемешивают. Дают пробе постоять в течение 2 минут. Если раствор не обесцвечивается, операции по п.11.3.3 повторяют до полного обесцвечивания раствора. Объем прибавленного раствора щавелевой кислоты фиксируют. Далее определение проводят по п.11.2.

11.4 Выполнение измерений в присутствии органических веществ и минеральных восстановителей проводят с поправкой на йодопотребление (метод Винклера с йодной пробой).

Если при выполнении измерений по п.11.2 или п.11.3 содержание растворенного кислорода находится в пределах (0,1 – 7,0) $мгO_2/дм^3$, при условии, что содержание растворенного кислорода в разбавляющей воде (7,5 – 9,5) $мгO_2/дм^3$, необходимо провести измерение с йодной пробой.

При проведении измерения растворенного кислорода с йодной пробой необходимо разливать пробы в шесть кислородных склянок (одна склянка для проведения холостого опыта в первый день).

В холостую пробу в кислородной склянке пипеткой вместимостью 1 $см^3$ вносят 1 $см^3$ раствора йода с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ (0,1 н), закрывают пробкой и хорошо перемешивают. Оставляют в темном месте на 5 минут. Если после прибавления раствора йода проба в холостом опыте обесцветилась, то пипеткой вместимостью 1 $см^3$ прибавляют еще по 1 $см^3$ раствора йода до появления устойчивого желтого цвета (избытка раствора йода). В рабочую пробу вносят количество раствора йода, аналогичное прибавленному в холостую пробу.

Бюреткой вместимостью 10 $см^3$ вносят в кислородную склянку, наполненную доверху анализируемой пробой, 2,0 $см^3$ раствора сернокислого марганца (хлорида марганца). ***В холостую пробу сернокислый марганец (хлорид марганца) не вносят.*** Закрывают пробкой и хорошо перемешивают. Бюреткой вместимостью 10 $см^3$ вносят в кислородные склянки 2 $см^3$ реактива Винклера. Носик бюретки, при этом, погружают ниже уровня жидкости в склянке. Склянку быстро закрывают пробкой (при этом, на вылившийся избыток пробы в расчетную формулу (2) внесена поправка). Содержимое хорошо перемешивают, опрокидывая склянку, до образования хорошо заметного осадка. Осадку дают собраться на дне склянки в течение (10-15) минут.

Пипеткой вместимостью 1 $см^3$ вносят в кислородную склянку 1 $см^3$ концентрированной серной кислоты (уд.вес 1,84 г/$см^3$). Закрывают пробку и перемешивают до растворения осадка (в случае нерастворения осадка, вносят в кислородную склянку дополнительно 1 $см^3$ серной кислоты).

Далее определение проводят по п.11.2.4.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Расчет массовой концентрации растворенного кислорода

Массовую концентрацию растворенного кислорода, в $мгO_2/дм^3$, рассчитывают по формуле

$$X_{O_2} = \frac{V \cdot N \cdot K \cdot 8 \cdot 1000}{V_П - V_p} \qquad (2),$$

где, V – объем 0,01н раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, $см^3$;

N - нормальность тиосульфата натрия, моль/$дм^3$;

K – поправка, учитывающая отношение действительной концентрации раствора тиосульфата натрия, в моль/$дм^3$, к номинальной концентрации C ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)= 0.01 моль/$дм^3$ (0.01 н)

$V_п$ - объем пробы взятый для титрования, $см^3$;

$V_р$ – объем прибавленных реактивов.

12.2 Расчет массовой концентрации растворенного кислорода методом Винклера с йодной пробой

Массовую концентрацию растворенного кислорода в $мгO_2/дм^3$ рассчитывают по формуле

$$X_{o_2} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000}{V_П - V_р} \quad (3),$$

где, V_1 – объем 0.01н раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование рабочей пробы, $см^3$;

V_2 – объем 0.01 н раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование холостой пробы, $см^3$;

N - нормальность тиосульфата натрия, $моль/дм^3$;

$V_п$ - объем пробы, взятый для определения, $см^3$;

$V_р$ - поправка на потерю при добавлении реагентов.

12.3 Расчет массовой концентрации биохимического потребления кислорода (БПК)

12.3.1 Расчет биохимического потребления кислорода (БПК) для неразбавленных проб и для разбавляющей воды

$$БПК = C_{O1} - C_{O2} \quad (4)$$

где, C_{O1} – массовая концентрация растворенного кислорода в анализируемой пробе до инкубации, $мгO_2/дм^3$;

C_{O2} - массовая концентрация растворенного кислорода в анализируемой пробе после (3, 5, 10, 20) суток инкубации, $мгO_2/дм^3$;

12.3.2 Расчет массовой концентрации биохимического потребления кислорода (БПК) для разбавленных проб

$$БПК = (C_{O1} - C_{O2})\ P - БПК^р \quad (5)$$

где C_{O1} – массовая концентрация растворенного кислорода в анализируемой пробе до инкубации, $мгO_2/дм^3$;

C_{O2} - массовая концентрация растворенного кислорода в анализируемой пробе после (3,5,10,20) суток инкубации, $мгO_2/дм^3$;

P – разбавление пробы, равное 1000/V, где V – объем анализируемой воды в 1 $дм^3$ смеси после разбавления пробы;

$БПК^р$- массовая концентрация биохимического потребления кислорода в пробах разбавляющей воды.

Наиболее достоверным является результат измерения наименее разбавленной пробы, в которой израсходовалось около 50 % первоначального содержания кислорода и его содержание на пятые сутки составило (2 – 4) $мгO_2/дм^3$, при соблюдении условий подготовки пробы перед инкубацией, указанных в п.11.1. Результаты измерений, полученные при анализе проб с различным разбавлением, должны подтверждать друг друга.

Степень округления конечного результата измерений приведена в таблице 3.

Таблица 3

Измеряемый диапазон содержания БПК, мгO_2/дм^3	Степень округления конечного результата, мгO_2/дм^3
0,50 -10,00	0,01
Св.10,0-100,0	0,1
Св. 100 – 8000	1

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результат измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

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

Таблица 4

Объект	Диапазон измерения содержания БПК, мгO_2/дм^3	Предел воспроизводимости (относительные допускаемые расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Сточные воды	От 1,50 до 5,00 вкл.	35
	Св. 5,00 до 100 вкл.	14
	Св. 100 до 8000 вкл.	11
Природные воды	От 0,50 до 5,00 вкл.	35
	Св. 5,00 до 100 вкл.	14
	Св. 100 до 300 вкл.	11

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат количественного анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$X \pm \delta \text{, мг}O_2\text{/дм}^3 \quad \text{при } P = 0{,}95, \qquad (6)$$

где X - значение результата измерения БПК (п.12)

$\pm\delta$ - показатель точности методики (таблица 1).

Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде

$$X \pm 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot X \text{, мг } O_2\text{/дм}^3, \quad P=0{,}95$$

где $\pm\delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений (при условии $\delta_л \le \delta$).

14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

14.1 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля.

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

Получают результат анализа образца для контроля* Х, $мгО_2/дм^3$, в точном соответствии с алгоритмом методики. Результат контрольной процедуры рассчитывают по формуле (7)

$$K_к = |X - C|, \quad (6)$$

где $\bar{X}$ - результат контрольного измерения содержания БПК в образце для контроля, $мгО_2/дм^3$;

С - аттестованное значение содержания БПК в образце для контроля, $мгО_2/дм^3$;

Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$K = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot C \quad (7)$$

$\delta_л$ - значение показателя точности измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, соответствующее аттестованному значению образца для контроля.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия

$$K_к \le K \quad (8)$$

При невыполнении условия (8) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Примечание:*- применяемые ОК должны быть адекватны анализируемым пробам (возможные различия в составах ОК и анализируемых проб не вносят в результаты анализа дополнительную статистически значимую погрешность). Погрешность аттестованного значения ОК не должна быть более одной трети от характеристики погрешности результатов измерений.

14.2 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с применением метода добавок.

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля $К_д$.

Образцами для контроля являются рабочие пробы химзагрязненных и хозбытовых сточных вод до и после биологической очистки, природных поверхностных и подземных вод. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения измерений по методике. Каждую пробу делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с алгоритмом методики и получают результат измерения содержания БПК в пробе, а во вторую пробу вносят добавку определяемого компонента.

Величина добавки должна составлять от 50 до 200 % от концентрации исходной пробы в пределах одного диапазона концентраций. Объем добавки не должен превышать 5 % объема пробы.

Расчет величины добавки производят по формуле

$$C_{расч} = \frac{C_{ст} \cdot V_{ст} \cdot 1000}{V_{пробы}}, \text{ мгO}_2/\text{дм}^3 \qquad (9)$$

где $C_{ст}$ - массовая концентрация компонента в стандартном образце (аттестованной смеси), использованном для внесения добавки, $мгO_2/дм^3$;

$V_{ст}$ - объем стандартного образца (аттестованной смеси), внесенного в пробу в качестве добавки, $см^3$;

$V_{пробы}$ - объем пробы, $см^3$.

Пробу с добавкой анализируют в точном соответствии с методикой, получая результат измерения содержания БПК в пробе с добавкой X_2.

Результаты измерений X_1 и X_2 получают по возможности в одинаковых условиях, т.е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т.д.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = |X_2 - X_1 - C_д|, \qquad (10)$$

где X_1 - результат контрольного измерения содержания БПК в рабочей пробе, $мгO_2/дм^3$;

X_2 - результат контрольного измерения содержания БПК в пробе с добавкой, $мгO_2/дм^3$;

$C_д$ - величина добавки, $мгO_2/дм^3$;

Норматив контроля $К_д$ рассчитывают по формуле

$$K_д = \sqrt{(\Delta_{л,X_2})^2 + (\Delta_{л,X_1})^2}, \qquad (11)$$

$$(\Delta_{л,X_1}) = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot X_1, \qquad (\Delta_{л,X_2}) = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot X_2 \qquad (12)$$

$(\Delta_{л,X_1})$ и $(\Delta_{л,X_2})$ - показатели точности измерений (границы абсолютной погрешности измерений для вероятности P=0.95) установленные в лаборатории, соответствующие содержанию компонента в рабочей пробе и пробе с добавкой соответственно, мгO_2/дм^3

$\delta_л$ - значение показателя точности измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, %

При превышении норматива оперативного контроля погрешности процедуру контроля повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия

$$K_к \le K_д \qquad (13)$$

При невыполнении условия (13) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Примечание: Если установлено отсутствие определяемого компонента в рабочей пробе (на уровне предела обнаружения МВИ), то введение в рабочую пробу добавки $C_д$ соответствующей диапазону действия методики, позволяет рабочую пробу с введенной добавкой рассматривать в качесте ОК с аттестованным значением $C_д$, и использовать алгоритм контроля по п.14.1 ($|K_к| = |\overline{X} - C_д| \le K = \Delta_{C_д}$, где $\overline{X}$ - результат анализа пробы с добавкой; $\Delta_{C_д} = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot C_д$ - характеристика погрешности результатов анализа соответствующая величине добавки.)

14.3 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с применением метода разбавления пробы

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе - X_1 и в рабочей пробе, разбавленной в η раз - X_2.

Образцами для контроля являются рабочие пробы жидких отходов, химзагрязненных и хозбытовых сточных вод до и после биологической очистки, природных поверхностных и подземных вод. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения измерений по методике. Каждую пробу делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с алгоритмом методики и получают результат измерения содержания плотного или сухого (прокаленного) остатка в пробе, а вторую пробу разбавляют в η раз.

Разбавленную пробу анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат измерения массовой концентрации БПК в пробе с разбавлением в η раз, X_2, мг/дм^3.

Результаты измерений X_1 и X_2 получают по возможности в одинаковых условиях, т.е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одних весов и т.д.

Результат контрольной процедуры K_K рассчитывают по формуле

$$K_K = |\eta X_2 - X_1| \quad , \qquad (14)$$

где X_1 результат контрольного измерения массовой концентрации БПК в рабочей пробе, мгO_2/дм^3;

X_2- результат контрольного измерения массовой концентрации БПК в пробе с разбавлением, мгO_2/дм^3;

η - коэффициент разбавления

Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\eta^2 \cdot \Delta^2_{л,x_2} + \Delta^2_{л,x_1}} \quad , \qquad (15)$$

где $\Delta^2_{л,x_2}$, $\Delta^2_{л,x_1}$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая содержанию БПК в разбавленной пробе (рабочей пробе соответственно).

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия

$$K_K \le K \quad , \qquad (16)$$

При невыполнении условия (16) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

15 БИБЛИОГРАФИЯ

15.1 ГОСТ 8.563-96 "Методики выполнения измерений"

15.2 ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

15.3 Новиков Ю.В., Ласточкина К.О. «Методы исследования качества вод водоемов», М., Медицина, 1990 г.

РАЗРАБОТЧИКИ:

Эксперт САЛ, к.т.н. Н.В. Воронович

Эксперт-метролог СДСЭМ С.С. Налимова

Департамент промышленности Министерства промышленности и энергетики РФ

Базовое подразделение метрологической службы хлорной и содовой подотраслей химической промышленности
ОО по Волгоградской области «Центр Экологического Контроля»

(Аттестат аккредитации метрологической службы № 01.00245-2008 от 17.12.2008 г.)

СВИДЕТЕЛЬСТВО
№ 76/147-2010

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

Выдано «_22__» ___июня____ 2010 г.

Методика выполнения измерений массовой концентрации биохимической потребности в кислороде в сточных и природных водах титриметрическим методом

Методика выполнения измерений массовой концентрации биохимической потребности в кислороде в химзагрязненных, хозяйственно-бытовых сточных водах до и после биологической очистки, природных поверхностных и подземных водах титриметрическим методом, разработанная в ОО по Волгоградской области «ЦЭК», аттестована в соответствии с ГОСТ 8.563 и ГОСТ Р 5725-2002.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований МВИ.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе.

Срок действия: 10 лет

Главный метролог
ОО по Волгоградской области «ЦЭК»
_____ С.С. Налимова
«__» _____ 2010 г.

Директор по экологии и развитию
ОО по Волгоградской области «ЦЭК»
_____ Н.В.Воронович
«__» _____ 2010 г.

Приложение к свидетельству №7б/147-2010 об аттестации методики выполнения измерений массовой концентрации биохимической потребности в кислороде в сточных и природных водах титриметрическим методом

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

Объект:

- Сточные воды

Наименование компонента	Диапазон измерения $мгO_2/дм^3$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95) $\pm \delta_c$, %	Показатель Точности (границы относительной погрешности при P=0.95) $\pm \delta$ %
Биохимическая потребность в кислороде (БПК)	От 1,50 до 5,0 вкл	9,0	12,8	Не зн.	25
	св. 5.0 до 100 вкл.	3.5	5.0	Не зн.	10
	св. 100 до 8000 вкл.	2.4	4.0	Не зн.	8

- Природные поверхностные и подземные воды

Наименование компонента	Диапазон измерения мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm \delta_c$, %	Показатель Точности (границы относительной погрешности при P=0.95), $\pm \delta$ %
Биохимическая потребность в кислороде (БПК)	От 0.50 до 5.0 вкл	9,0	12,8	Не зн.	25
	св. 5.0 до 100 вкл.	3,5	5.0	Не зн	10
	св. 100 до 300 вкл.	2.4	4.0	Не зн.	8

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

Объект: - Сточные воды

Наименование компонента	Диапазон измерения $мгO_2/дм^3$	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, %
Биохимическая потребность в кислороде (БПК)	От 1,50 до 5,0 вкл	35
	св. 5,0 до 100 вкл.	14
	св. 100 до 8000 вкл.	11

- Природные поверхностные и подземные воды

Наименование компонента	Диапазон измерения мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R %%
Биохимическая потребность в кислороде (БПК)	От 0,50 до 5,0 вкл	35
	св. 5,0 до 100 вкл.	14
	св. 100 до 300 вкл.	11

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль исполнителем процедуры выполнения анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности)

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения анализа приведен в документе на МВИ. Процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

К.т.н., эксперт САЛ Воронович Н.В

Главный метролог, эксперт СДСЭМ Налимова С.С.

gost.e-ecolog.ru