ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГБУ
«Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



В.В. Новиков

" 01 "сентября 2016 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:3.100-97

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(Издание 2016 г)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика измерений аттестована Центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» Уральского отделения РАН (Аттестат аккредитации № RA.RU.310657 от 12.05.2015), рассмотрена и одобрена федеральным государственным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики введено в действие взамен предыдущего издания ПНД Ф 14.1:2.100-97 и действует с 01 декабря 2016 года до выхода нового издания.

Сведения об аттестованной методике измерений переданы в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Заместитель директора ФГБУ «ФЦАО» Е. Сучков

Разработчик: © ООО НПП «Акватест»
Адрес: 344022, г. Ростов-на-Дону, ул. Журавлева, 44
тел./факс: (863) 292 30 18; (863) 263 80 33
e-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
gost.e-ecolog.ru

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику измерений бихроматной окисляемости - химического потребления кислорода (ХПК) при обработке пробы воды ионом бихромата при определенных условиях для проб природных (поверхностных и подземных) и сточных (производственных, хозяйственно-бытовых, ливневых и очищенных) вод титриметрическим методом. Методика применима при содержании в воде органических веществ, эквивалентном потреблению кислорода в диапазоне от 4,0 до 2000 мг/дм^3.

В зависимости от целей анализа измерение величины ХПК можно проводить в нефильтрованной или фильтрованной пробе. В последнем случае пробу фильтруют в соответствии с п. 9.3.

Измерению мешают хлориды, сульфиды, соединения железа(II), нитриты и другие неорганические вещества, способные окисляться бихроматом в кислой среде.

Мешающие влияния устраняют в соответствии с п. 11.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 12.0.004-90 ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.4.009-83 ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

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 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 5230-74 Реактивы. Ртути окись желтая. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

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

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

ГОСТ 16317-87 Приборы холодильные электрические бытовые. Общие технические условия.

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы. Основные параметры и размеры.

ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.

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 30813-2002. Вода и водоподготовка. Термины и определения

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб.

ГОСТ 4208-72 Реактивы. Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора). Технические условия.

ГОСТ 4220-75 Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия.

ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

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

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

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

ТУ 6-09-05-90-86 1,10-Фенантролин сульфат ч.

ТУ 6-09-05-1256-83 Ферроин.

ТУ 6-09-40-2472-87 о-Фенантролин 1-водный, чда.

ТУ 6-09-1181-89 Бумага индикаторная универсальная для определения pH 1-10 и 7-14.

ТУ 6-09-1678-95 Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты).

ТУ 6-09-3592-87 N-фенилантраниловая кислота (о-Анилинбензойная кислота; Дифениламин-о-карбоновая кислота) чистый для анализа.

ТУ 6-09-3703-74 Серебро сернокислое (серебро сульфат) квалификации химически чистый, чистый. Технические условия.

ТУ 6-09-4711-81 Реактивы. Кальций хлористый (обезвоженный), чистый.

ТУ 64-1-909-80 Шкафы сушильно-стерилизационные ШСС-80П.

ТУ 2265-011-43153636-2015 Мембрана ацетатцеллюлозная Владипор МФАС-ОС-2-37мм (0,45мкм).

ТУ 2624-004-48438881-07 Реактивы. Ртуть (II) сернокислая.

ТУ 2642-581-00205087-2007 Стандарт-титры для титриметрии.

ТУ 3442.014.24662585-06 Баня песчаная МИМП-БП.

ТУ 3616-001-32953279-97 Приборы вакуумного фильтрования ПВФ-35 и ПВФ-47.

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Титриметрический метод измерения величины ХПК основан на окислении органических веществ избытком бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) в растворе серной кислоты при нагревании в присутствии катализатора – сульфата серебра. Остаток бихромата калия находят титрованием раствором соли Мора и по разности определяют количество $K_2Cr_2O_7$, израсходованное на окисление органических веществ.

4 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

4.1 Методика измерений должна обеспечивать выполнение измерений с погрешностью (неопределенностью), не превышающей норм точности измерений показателей состава и свойств вод, установленных ГОСТ 27384-2002.

4.2 Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностями, не превышающими значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазон измерений ХПК, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений ХПК, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
От 4,0 до 10,0 включ.	30	10	15
Св. 10,0 до 100 включ.	20	7	10
Св. 100 до 2000 включ.	15	5	8

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

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

5 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, РЕАКТИВАМ И МАТЕРИАЛАМ

5.1 Средства измерений, стандартные образцы, лабораторная посуда, вспомогательные устройства

Весы лабораторные общего назначения специального или высокого класса точности с наибольшим пределом взвешивания 210 г	ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1
Стандартные образцы бихроматной окисляемости воды (химического потребления кислорода – ХПК) с аттестованным содержанием ХПК с погрешностью не более 2 % при Р = 0,95	ГСО 7425
Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а вместимостью 50, 100, 200, 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 2 вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 вместимостью 2, 5, 10, 20, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 29169
Бюретка 2 класса точности исполнения 1, 2 вместимостью 25 $см^3$	ГОСТ 29251
Колбы конические Кн исполнения 2 вместимостью 500 $см^3$	ГОСТ 25336
Стаканы химические тип В, исполнение 1 ТХС, вместимостью 50, 100, 250, 400 и 1000 $см^3$	ГОСТ 25336
Воронки лабораторные диаметром 56 мм	ГОСТ 25336
Колбы круглодонные К-1 или грушевидные Гр вместимостью 250 $см^3$ и обратные холодильники со взаимозаменяемыми конусами (установки для определения ХПК)	ГОСТ 25336
Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10 и СВ-45/13	ГОСТ 25336
Цилиндры мерные исполнения 1, 3 вместимостью 50, 100 $см^3$	ГОСТ 1770
Капельница 2-50 ХС	ГОСТ 25336
Эксикатор исполнения 2, диаметр корпуса 190 мм	ГОСТ 25336
Капилляры стеклянные	

Палочки стеклянные	
Шпатель	ГОСТ 9147
Промывалка	
Баня песчаная	ТУ 3442.014.24662585
Склянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла вместимостью 100, 250, 500, 1000 $см^3$	
Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения растворов вместимостью 250 $см^3$	
Электроплитки с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева	ГОСТ 14919
Шкаф сушильный общелабораторного назначения с температурой нагрева до 130°С	ТУ 64-1-909
Прибор вакуумного фильтрования ПВФ-35 или ПВФ-47	ТУ-3616-001-32953279
Холодильник для хранения реактивов и проб, обеспечивающий температуру +2 ÷ +5°С	ГОСТ 16317

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

Допускается использование других, в том числе импортных, средств измерений и вспомогательных устройств с характеристиками не ниже, чем у приведенных в п. 5.1.

5.2 Реактивы и материалы

Калий двухромовокислый (бихромат калия)	ГОСТ 4220
или	
Калий двухромовокислый стандарт-титр (фиксанал)	ТУ 2642-581-00205087
Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	ГОСТ 4208
или	ТУ 2642-581-00205087
Соль Мора стандарт-титр (фиксанал)	
Сульфат серебра	ТУ 6-09-3703
Ртуть сернокислая (II)	ТУ 2624-004-48438881
или	
Ртути окись желтая	ГОСТ 5230
Натрия гидроокись (гидроксид натрия)	ГОСТ 4328
Серная кислота	ГОСТ 4204

N-фенилантраниловая кислота, ч	ТУ 6-09-3592
или	
Ферроин $(C_{12}H_8N_2)_3 \cdot FeSO_4$	ТУ 6-09-05-1256
или	
1,10-фенантролин 1-водный $(C_{12}H_8N_2)_3 \cdot H_2O$	ТУ 6-09-40-2472
или	
1,10-фенантролин сульфат $(C_{12}H_8N_2)_3 \cdot H_2SO_4$,	ТУ 6-09-05-90
Универсальная индикаторная бумага (pH 1-10)	ТУ 6-09-1181
Фильтры мембранные Владипор типа МФАС-ОС-2 (0,45 мкм)	ТУ 2265-011-43153636
или	
Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709

Все используемые для анализа реактивы должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч., кроме тех, квалификация которых указана в их наименовании.

Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с характеристиками не ниже указанных в п. 5.2.

6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

6.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

6.2. Электробезопасность при работе с электроустановками обеспечивается по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

6.3. Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.

6.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6.5. Содержание вредных веществ в воздухе помещения лаборатории не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие квалификацию техника-химика или лаборанта-химика и владеющие техникой титриметрического анализа.

8 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±6)°С;
- атмосферное давление (84-106) кПа;
- относительная влажность не более 80% при температуре 25°С;
- частота переменного тока (50±1) Гц;
- напряжение в сети (220±22) В.

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

9.1. Отбор проб для измерений величины ХПК производится в соответствии с ГОСТ 31861 и ГОСТ 17.1.5.05.

9.2. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 31861 и ГОСТ 17.1.5.04.

9.3. Пробы отбирают в стеклянную или пластиковую посуду с пробками, исключающими загрязнение проб органическими соединениями. Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, моют хромовой смесью, затем тщательно (не менее 10 раз) промывают водопроводной и ополаскивают дистиллированной водой. При отборе проб посуду ополаскивают отбираемой водой, не допуская попадания в нее поверхностной пленки и грубых включений. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 200 $см^3$.

9.4. Измерение ХПК следует проводить не позднее 4 ч после отбора пробы. Если это невозможно, пробу, отобранную в стеклянную посуду, консервируют добавлением раствора серной кислоты (1:2) из расчета 2 $см^3$ на каждые 200 $см^3$ пробы воды

Законсервированную пробу хранят при +2 ÷ +5°С не более 5 суток.

Пробу, отобранную в пластиковую посуду, замораживают при минус 20°С. Замороженную пробу хранят не более 1 мес.

9.5. Если измерение ХПК проводят в фильтрованной пробе, то пробу предварительно фильтруют через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, очищенный двукратным кипячением в дистиллированной воде. Допустимо использование бумажных фильтров «синяя лента», промытых дистиллированной водой. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата (20–25) $см^3$ отбрасывают.

9.6. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа;
- место, дата и время отбора;
- номер (шифр) пробы;
- должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор бихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,25 моль/дм^3

Отвешивают (6,129±0,001) г бихромата калия, предварительно высушенного в течение 2 ч при (105±5)°С, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой темной склянке в течение 6 мес.

10.1.2 Раствор бихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,025 моль/дм^3

50 см^3 раствора бихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,25 моль/дм^3 помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

При использовании стандарт-титра с молярной концентрацией эквивалента 0,100 моль/дм^3 раствор бихромата калия готовят в соответствии с документом на стандарт-титр. Пипеткой с одной меткой 50 см^3 полученного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Хранят в склянке с притертой пробкой в темном месте не более 1 мес.

10.1.3 Раствор соли Мора с молярной концентрацией эквивалента 0,25 моль/дм^3

49,0 г соли Мора переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в дистиллированной воде, осторожно добавляют 10 см^3 концентрированной серной кислоты и после охлаждения доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой посуде не более 6 мес.

10.1.4 Раствор соли Мора с молярной концентрацией эквивалента 0,025 моль/дм^3

50 см^3 раствора соли Мора с молярной концентрацией эквивалента 0,25 моль/дм^3 помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

При использовании стандарт-титра с молярной концентрацией эквивалента 0,100 моль/дм^3 раствор соли Мора готовят в соответствии с документом на стандарт-титр. Пипеткой с одной меткой 50 см^3 полученного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Хранят в плотно закрытой темной склянке не более 2 мес.

Точную концентрацию растворов соли Мора устанавливают перед каждой серией измерений в соответствии с п. 10.2.

10.1.5 Раствор индикатора

В качестве индикатора используют раствор N-фенилантраниловой кислоты или ферроина (комплекс сульфата железа(II) с 1,10-фенантролином).

Для приготовления раствора N-фенилантраниловой кислоты 0,25 г реактива растворяют в 12 $см^3$ раствора гидрооксида натрия (для ускорения процесса раствор можно слегка подогреть) и разбавляют дистиллированной водой до 250 $см^3$.

Для приготовления раствора ферроина 2,43 г индикатора растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

При приготовлении раствора ферроина на основе 1,10-фенантролина растворяют 0,980 г соли Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в 100 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 2,085 г 1,10-фенантролина 1-водного или 2,93 г 1,10-фенантролина сульфата и перемешивают до растворения последнего.

Раствор индикатора хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 3 мес.

10.1.6 Раствор гидроксида натрия 0,4 %

0,4 г гидроксида натрия (NaOH) растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в закрытой пластиковой посуде не более 6 мес.

10.1.7 Раствор сульфата серебра

5,0 г сульфата серебра (Ag_2SO_4) растворяют в 1 $дм^3$ концентрированной серной кислоты. Раствор устойчив в склянке из темного стекла в течение 6 мес.

10.1.8 Раствор серной кислоты 1:2

50 $см^3$ концентрированной серной кислоты добавляют к 100 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в закрытой склянке в течение 6 мес.

10.2 Установление точной концентрации раствора соли Мора

Пипеткой с одной меткой вместимостью 10 $см^3$ отбирают 10 $см^3$ раствора бихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,25 или 0,025 моль/$дм^3$, переносят в коническую колбу вместимостью 500 $см^3$, добавляют 180 $см^3$ дистиллированной воды и 20 $см^3$ концентрированной серной кислоты. После охлаждения добавляют в пробу 3-4 капли индикатора ферроина или 10 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты и титруют раствором соли Мора с молярной концентрацией эквивалента 0,25 или 0,025 моль/$дм^3$ соответственно до перехода окраски из синевато-зеленой в красно-коричневую при использовании в качестве индикатора ферроина и из красно-фиолетовой в синевато-зеленую при использовании N-фенилантраниловой кислоты.

Титрование повторяют и при отсутствии расхождения в объемах титранта не более 0,05 $см^3$ за результат принимают среднее значение. В

противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,05 $см^3$.

Точную концентрацию раствора соли Мора находят по формуле:

$$C_м = \frac{C_б \cdot V_б}{V_м},$$

где $C_м$ – молярная концентрация эквивалента раствора соли Мора, 0,25 моль/$дм^3$ или 0,025 моль/$дм^3$;

$C_б$ – молярная концентрация эквивалента раствора бихромата калия, 0,25 моль/$дм^3$ или 0,025 моль/$дм^3$;

$V_б$ – объем раствора бихромата калия, взятый для титрования, $см^3$;

$V_м$ – объем раствора соли Мора, пошедший на титрование $см^3$.

11 УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

Мешающее влияние хлоридов при концентрациях менее 300 мг/$дм^3$ устраняется за счет присутствия в пробе катализатора (сульфата серебра). При больших содержаниях хлоридов к пробе добавляют сульфат ртути(II) из расчета 100 мг на 10 мг хлоридов.

Концентрации сульфидов, соединений железа(II) и нитритов более 0,5 мг/$дм^3$ (каждого или в сумме) вносят заметную погрешность при малых (до 10 мг/$дм^3$) величинах ХПК. Влияние ионов S^{2-} и Fe^{2+} может быть устранено предварительной продувкой пробы воды воздухом, если проба не содержит летучих органических соединений, или учтено при расчете величины ХПК. Влияние NO_2^- учитывают при расчете величины ХПК.

Для учета мешающего влияния ионов S^{2-}, Fe^{2+}, NO_2^- определяют их концентрации и пересчитывают на величину ХПК, исходя из того, что 1 мг/$дм^3$ S^{2-}, Fe^{2+} и NO_2^- эквивалентны соответственно 0,44, 0,14 и 0,35 мг/$дм^3$ ХПК (п. 13).

12 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Выполнение измерений в водах с низкой концентрацией хлоридов

Анализируемую пробу воды перемешивают энергичным взбалтыванием и отбирают нужный объем пипеткой с одной меткой. Этот объем зависит от предполагаемой величины ХПК и подбирается с таким расчетом, чтобы на окисление расходовалось 40–60 % добавляемого бихромата калия. Соответственно также выбирают концентрации бихромата калия и соли Мора для выполнения измерений (таблица 2).

Таблица 2 - Объём аликвоты пробы воды, отбираемый для измерения ХПК

Предполагаемый диапазон величины ХПК, мг/дм^3	Объем аликвоты пробы воды, см^3	Используемые молярные концентрации эквивалента бихромата калия и соли Мора, моль/дм^3
4 - 50	20	0,025
45 - 100	10	0,025
90 - 200	5	0,025
180 - 500	20	0,25
450 - 1000	10	0,25
900 - 2000	5	0,25

Если концентрация хлоридов в пробе анализируемой воды составляет менее 300 мг/дм^3, в колбу установки для определения ХПК, вносят с помощью пипетки с одной меткой аликвоту пробы воды, доводят ее, если необходимо, дистиллированной водой до 20 см^3, добавляют 10,0 см^3 раствора бихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,025 или 0,25 моль/дм^3 (таблица 2) и 30 см^3 раствора сульфата серебра в концентрированной серной кислоте. Для равномерного кипения в колбу бросают 2-3 капилляра, присоединяют к ней обратный холодильник, нагревают содержимое на песчаной бане в вытяжном шкафу до начала кипения (выделения пузырьков). Продолжают кипятить пробу в течение 2 ч, контролируя, чтобы во время кипячения сохранялся желтый цвет пробы. Если проба зеленеет, надо остановить процесс и взять меньшую аликвоту для окисления.

После охлаждения установки промывают холодильник дистиллированной водой (около 50 см^3), отсоединяют его, добавляют в колбу, обмывая ее стенки, еще 50 см^3 дистиллированной воды, вновь охлаждают, переносят пробу в коническую колбу, дважды споласкивая колбу, где кипятилась проба, дистиллированной водой (по 20-30 см^3). Добавляют 3-4 капли раствора ферроина (или 10 капель раствора фенилантраниловой кислоты) и титруют избыток непрореагировавшего бихромата калия раствором соли Мора соответствующей концентрации (таблица 2) до перехода окраски индикатора из синевато-зеленой в красно-коричневую при использовании в качестве индикатора ферроина и из красно-фиолетовой в синевато-зеленую при использовании N-фенил-антраниловой кислоты.

Аналогичным образом проводят холостой опыт с 20 см^3 дистиллированной воды.

При использовании растворов с молярной концентрацией эквивалента 0,025 моль/дм^3 необходимо соблюдать исключительную чистоту посуды, так как следы органических соединений могут вызвать ошибки.

12.2 Выполнение измерений в водах с высокой концентрацией хлоридов

Если концентрация хлоридов в воде превышает 300 мг/дм^3, к отобранной для анализа аликвоте пробы, доведенной до 20 см^3 дистиллированной водой, добавляют сульфат ртути из расчета 100 мг на каждые 10 мг содержащихся в пробе хлоридов и тщательно перемешивают. Далее выполняют измерение, как описано в п. 12.1. Наличие небольшого количества осадка, образовавшегося после добавления сульфата ртути, не мешает определению.

При отсутствии сульфата ртути допускается использовать суспензию ртути окиси желтой в серной кислоте из расчета 70 мг на каждые 10 мг хлоридов. Для приготовления суспензии отмеривают 30 см^3 раствора сульфата серебра в концентрированной серной кислоте в стакан вместимостью 100 см^3 и добавляют требующееся количество оксида ртути. Перемешивают смесь стеклянной палочкой, оставляют на 15 мин, а затем приливают полученную суспензию к пробе.

13 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1 Величину ХПК анализируемой пробы воды X, мг/дм^3, находят по формуле:

$$X = \frac{8{,}0 \cdot (V_{мх} - V_м) \cdot C_м \cdot 1000}{V},$$

где $V_{мх}$ – объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование в холостом опыте, см^3;

$V_м$ – объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование в пробы воды, см^3;

$C_м$ – молярная концентрация эквивалента раствора соли Мора, 0,25 или 0,025 моль/дм^3;

V – объем пробы воды, взятый для определения, см^3;

8,0 – масса миллимоля кислорода, эквивалентная 1 ммоль соли Мора, мг/ммоль.

Для учета мешающего влияния ионов S^{2-}, Fe^{2+} и NO_2^- измеренную концентрацию каждого иона умножают на его эквивалент по отношению к величине ХПК (соответственно 0,44, 0,14 и 0,35 мг/дм^3) и вычитают произведения из найденной величины ХПК X:

$$X_1 = X - 0{,}44 \cdot C_{S^{2-}} + 0{,}14 \cdot C_{Fe^{2+}} + 0{,}35 \cdot C_{NO2-},$$

где X_1 – величина ХПК с учетом мешающего влияния, мг/дм^3;

13.2 Расхождение между результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение.

Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений величины ХПК, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 4,0 до 10,0 включ.	42
Св. 10,0 до 100 включ.	28
Св. 100,0 до 2000 включ.	22

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

14 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений X (или X_1) в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$(X \pm \Delta)$ мг/дм^3, P=0,95,

где Δ - значение характеристики погрешности результатов измерений для данной величины ХПК.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X$$

Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$(X \pm \Delta_л)$ мг/дм^3, P=0,95,

при условии $\Delta_л < \Delta$,

где X – результат измерений, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Оперативный контроль точности результатов измерений проводят с каждой партией проб, если измерения выполняются эпизодически, а также при необходимости подтверждения результатов анализа отдельных проб при получении нестандартного результата измерений. Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые алгоритмы контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Образцы для контроля готовят из стандартного образца ХПК и дистиллированной воды.

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

15.1 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода разбавления

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K. Разбавление проводят на стадии отбора аликвоты пробы для кипячения (п. 12.1).

Если величина ХПК предполагает отбор аликвоты 20 см^3 (таблица 2, диапазоны величин ХПК (4–50) и (180–500) мг/дм^3 соответственно), вместо 20 см^3 отбирают 10 см^3 пробы, помещают их в колбу для кипячения, добавляют 10 см^3 дистиллированной воды и далее выполняют измерения в соответствии с п. 12.1. Таким же образом готовят разбавленную в 2 раза пробу, если для окисления в соответствии с таблицей 2 требуется аликвота 10 см^3 – помещают в колбу для кипячения 5 см^3 анализируемой воды и 15 см^3 дистиллированной воды.

Приготовление разбавленной пробы, если для анализа требуется аликвота 5 см^3 (таблица 2, диапазоны величин ХПК (90–200) и (900–

2000) мг/дм^3 соответственно), проводится в 2 этапа. Сначала пипеткой с одной меткой помещают 25 см^3 исходной пробы воды в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят объем до метки дистиллированной водой. Затем 5 см^3 разбавленной пробы помещают в колбу для кипячения, добавляют 15 см^3 дистиллированной воды и выполняют анализ в соответствии с п. 12.1.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | 2X_р - X |$$

где $X_р$ – результат измерений величины ХПК в разбавленной в 2 раза пробе;

X – результат измерений величины ХПК в исходной пробе.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{4\Delta_{л,X_р}^2 + \Delta_{л,X}^2},$$

где $\Delta_{л,X_р}$, $\Delta_{л,X}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие величине ХПК в разбавленной пробе и в исходной пробе соответственно.

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (1)$$

При невыполнении условия (1) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

15.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

Оперативный контроль точности результатов измерений с использованием метода добавок проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X' - X - C_д |,$$

где X' - результат измерений величины ХПК в пробе с известной добавкой;

X - результат измерений величины ХПК в исходной пробе;

$C_д$ - величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2},$$

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие величине ХПК в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (2)$$

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

15.3 Оперативный контроль процедуры измерений с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X_к - C |$$

где $X_к$ - результат измерений величины ХПК в образце для контроля;

C - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л,$$

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

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (3)$$

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

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ»
(Центр «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-16207-071-RA.RU.310657-2016

Методика измерений химического потребления кислорода в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом,

разработанная ООО НПП «Акватест» (344022, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул Журавлева, д. 44),

предназначенная для измерения показателей свойств природных и сточных вод

и регламентированная в ПНД Ф 14.1:2:3.100-97 (издание 2016 г.) «Методика измерений химического потребления кислорода в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом», утвержденная в 2016 г., на 17 л.

Методика измерений аттестована в соответствии с ФЗ № 102 от 26 июня 2008 г. «Об обеспечении единства измерений».

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в приложении.

Приложение: показатели точности методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства 1 сентября 2016 г.

Начальник АХУ УрО РАН Р.В. Зиновьев

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН Т.А.Игнатенкова

Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Тел./факс (343) 362-33-97

СертиМет

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-071-RA.RU.310657-2016
об аттестации методики (метода) измерений
химического потребления кислорода
в пробах природных и сточных вод
титриметрическим методом
на 1 листе
(обязательное)

Значения показателей точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений величины химического потребления кислорода (ХПК), значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости измерений

Диапазон измерений ХПК, мг/дм^3	**Показатель точности** (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %	**Показатель повторяемости** (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	**Показатель воспроизводимости** (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
От 4,0 до 10,0 включ.	30	10	15
Св. 10,0 до 100 включ.	20	7	10
Св. 100 до 2000 включ.	15	5	8

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН _____ Л.А. Игнатенкова

Научно-производственное предприятие "Акватест"

СертиМет

gost.e-ecolog.ru