ЦЕНТР ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ ВОДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Главный инженер
Центра исследования
и контроля воды
_____ Г.Ф. Глущенкова
"07" 11 2005 г.

МЕТОДИКА

выполнения измерений перманганатной окисляемости
проб питьевых и природных вод
ЦВ 1.01.14-98 "А"
ФР.1.31.2000.00148

Санкт-Петербург
2005

gost.e-ecolog.ru

1 Назначение и область применения

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений перманганатной окисляемости проб питьевых и природных вод в диапазоне значений от 1,0 до 30 мг/дм^3 в пересчете на атомарный кислород.

2 Характеристики погрешности измерений

Методика выполнения измерений обеспечивает с вероятностью P = 0,95 получение результатов с погрешностью, не превышающей значения, приведенного в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений значений перманганатной окисляемости, мг/дм^3	Характеристика погрешности (границы интервала, в которых относительная погрешность измерений находится с P = 0,95), ± δ, %
от 1,0 до 30	30

3 Метод измерений

Метод основан на окислении присутствующих в пробе воды веществ перманганатом калия в сернокислой среде при кипячении. Определение перманганатной окисляемости пробы производится титриметрически в присутствии избытка щавелевой кислоты.

Определению мешает присутствие в водной пробе двухвалентного железа, сульфид - ионов (сероводорода), нитрит-ионов, хлорид - ионов.

Если в анализируемой пробе на каждый миллиграмм перманганатной окисляемости приходится более 0,6 мг двухвалентного железа и (или) 0,2 мг нитрит - ионов, и (или) содержание сульфид - ионов (сероводорода) выше 0,1 мг/дм^3, то эти ионы следует определить отдельно, а результат, пересчитанный на окисляемость, вычесть из найденного значения перманганатной окисляемости воды.

1мг двухвалентного железа соответствует 0,14 мг атомарного кислорода,

1мг нитрит-ионов соответствует 0,35 мг атомарного кислорода,

1 мг сульфид - ионов соответствует 0,47 мг атомарного кислорода.

Максимально допустимые соотношения содержания указанных ионов в анализируемой пробе и значения перманганатной окисляемости анализируемой пробы составляют:

для двухвалентного железа - 3 мг на 1 мг перманганатной окисляемости;

для нитрит-ионов 0,4 мг на 1 мг перманганатной окисляемости;

для хлорид - ионов - 300 мг на 1 мг перманганатной окисляемости.

Максимально-допустимое содержание в анализируемой пробе хлорид - ионов - 2000 мг / дм^3, сульфид - ионов - 0,3 мг / дм^3.

4 Средства измерений, вспомогательное оборудование и реактивы

4.1 Средства измерений

4.1.1 Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104-88, 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

4.1.2 Термометр стеклянный лабораторный по ГОСТ 28498-90, с диапазоном измеряемых температур от 0 ° до 100 °С.

4.1.3 Колбы мерные по ГОСТ 1770-74.

4.1.4 Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74, номинальной вместимостью 100 см^3.

4.1.5 Пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169-91, пипетки градуированные по ГОСТ 29227-91.

4.1.6 Бюретки по ГОСТ 29251-91, номинальной вместимостью 10 или 25 см^3 со стеклянным краном.

4.1.7 ГСО перманганатной окисляемости воды, например ГСО 7797-2000.

4.2 Вспомогательное оборудование

4.2.1 Шкаф сушильный общелабораторный по ТУ 50-239-84.

4.2.2 Колбы по ГОСТ 25336-82, плоскодонные термостойкие вместимостью 250 и 1000 см^3.

4.2.3 Электроплитки с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

4.2.4 Кипелки.

4.2.5 Воронки по ГОСТ 25336-82 стеклянные, диаметром 50-90 мм.

4.3 Реактивы

4.3.1 Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а. или фиксанал.

4.3.2 Кислота серная по ГОСТ 4202-75, ч.д.а.

4.3.3 Кислота щавелевая по ГОСТ 22180-76, ч.д.а. или фиксанал.

4.3.4 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Допускается использование средств измерений и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

5 Требования безопасности

При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.4.021.

При работе с электроустановками должны соблюдаться требования по электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.

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

Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности при работе с нагревательными приборами. Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004.

6 Требования к квалификации оператора

Измерения по методике может выполнять лаборант, прошедший соответствующую подготовку и имеющий навыки работы в химической лаборатории.

7 Условия выполнения измерений

При подготовке к выполнению измерений и при их проведении необходимо соблюдать следующие условия:

температура окружающего воздуха,	^{0}C	20 ± 5
атмосферное давление,	кПа	101 ± 4
относительная влажность воздуха,	%	65 ± 15
напряжение питания сети,	В	220 + 22/-33
частота питающей сети,	Гц	50 ± 1

8 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

8.1 Подготовка посуды

Колбы плоскодонные термостойкие для определения перманганатной окисляемости предварительно готовят следующим образом:

В термостойкую колбу вместимостью 250 см^3 помещают 100 см^3 дистиллированной воды, приливают 5 см^3 серной кислоты (1:3) и 10 см^3 рабочего раствора перманганата калия. Смесь нагревают до кипения и кипятят (10 ± 1) минут. К горячему раствору прибавляют 10 см^3 рабочего раствора щавелевой кислоты. Обесцвеченную горячую смесь (60-80 °С в конце титрования) при постоянном перемешивании титруют рабочим раствором перманганата калия до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 10 секунд. Раствор находится в колбах до начала анализа проб воды.

Примечание - Для предотвращения бурного кипения раствора рекомендуется помещать в термостойкую колбу кипелки, а саму колбу накрывать стеклянной воронкой.

В дальнейшем подготовленная таким образом посуда используется только для определения перманганатной окисляемости.

8.2 Подготовка воды для приготовления растворов

Дистиллированную воду, используемую для приготовления растворов, проверяют на наличие восстановителей по 3.15 ГОСТ 6709-72.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Раствор серной кислоты, разбавленный 1:3.

Прибавляют при перемешивании 1 объем концентрированной серной кислоты к 3 объемам воды. После охлаждения раствора до температуры не более 40 ^{0}С к нему прибавляют раствор перманганата калия молярной концентрации 0,01 моль/дм^3 до появления слабо-розовой окраски. Срок хранения - 1 год.

8.3.2 Раствор серной кислоты, разбавленный 1:15

Прибавляют при перемешивании 1 объем концентрированной серной кислоты к 15 объемам воды. Срок хранения - 1 год.

8.3.3 Раствор щавелевой кислоты номинальной молярной концентрации $C(1/2\ H_2C_2O_4)$ = 0,1 моль/дм^3 (0,1н)

Готовят и устанавливают поправочный коэффициент ($К_ш$) по 2.9 ГОСТ 25794.2-83.

В случае применения стандарт- титра (фиксанала) раствор готовят в соответствии с инструкцией по приготовлению, а $К_ш$ принимают равным 1.

Раствор хранят в склянке из темного стекла в защищенном от прямых солнечных лучей месте. Срок хранения раствора 1 месяц.

8.3.4 Рабочий раствор щавелевой кислоты молярной концентрации $C\ (1/2\ H_2C_2O_4)$ = 0,01 моль/дм^3 (0,01н)

Готовят разбавлением раствора щавелевой кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм^3. Для этого в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают ($100/К_ш$) см^3 раствора щавелевой кислоты, приготовленного по 8.3.3, и доводят объем раствора в колбе до метки раствором разбавленной (1:15) серной кислотой и тщательно перемешивают

Примечание - В случае, если $К_ш$ не равно 1, рекомендуется щавелевую кислоту помещать в мерную колбу следующим образом:

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 100 см^3 раствора щавелевой кислоты номинальной молярной концентрации 0,1 моль/дм^3. В случае, если $К_ш > 1$, то мерной градуированной пипеткой вместимостью 1 или 2 см^3 отбирают лишнее количество раствора щавелевой кислоты так, чтобы его конечный объем равнялся ($100/К_ш$) см^3. Если $К_ш < 1$, то пипеткой добавляют раствор щавелевой кислоты так, чтобы его конечный объем равнялся ($100/К_ш$) см^3.

Раствор хранят в посуде из темного стекла в защищенном от прямых солнечных лучей месте. Срок хранения раствора 2 недели.

8.3.5 Раствор перманганата калия номинальной молярной концентрации $C(1/5\ KMnO_4)$ = 0,1 моль/дм^3 (0,1н)

I способ приготовления

В мерной колбе номинальной вместимостью 1000 $см^3$ растворяют 3,25 г перманганата калия, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и выдерживают в течение 20 суток. Затем раствор фильтруют через стеклянную воронку с пористой пластинкой (диаметр пор 5-15 мкм). В случае применения стандарт- титра (фиксанала) раствор готовят в соответствии с инструкцией по приготовлению.

II способ приготовления

3,25 г перманганата калия или стандарт-титр (фиксанал) растворяют в 900 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор нагревают приблизительно до 80 °С, накрыв колбу, выдерживают при этой температуре в течение 2 часов, а затем выдерживают в течение 1 суток при комнатной температуре, после этого раствор фильтруют через стеклянную воронку с пористой пластинкой (диаметр пор 5 - 15 мкм) или сливают методом декантации в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

III способ приготовления

В случае применения стандарт - титра (фиксанала) раствор готовят в соответствии с инструкцией по приготовлению.

Раствор хранят в посуде из темного стекла в защищенном от прямых солнечных лучей месте. Срок хранения раствора 1 месяц. Следует избегать соприкосновения раствора перманганата калия с резиновыми трубками или пробками; при титровании необходимо пользоваться бюретками со стеклянными кранами.

8.3.6 Рабочий раствор перманганата калия номинальной молярной концентрации $C(1/5\ KMnO_4) = 0{,}01$ моль/$дм^3$ (0,01н)

Раствор готовят разбавлением раствора перманганата калия молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$. Для этого в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 100 $см^3$ раствора, приготовленного по 8.3.5., и доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в посуде из темного стекла в защищенном от прямых солнечных лучей месте. Срок хранения раствора 2 недели.

8.3.7 Определение поправочного коэффициента рабочего раствора калия марганцовокислого молярной концентрации 0,01 моль/$дм^3$.

Для определения поправочного коэффициента берут пробу, оставшуюся после холостого опыта, проведенного в соответствии с 9.2. Если окраска пробы исчезла, то добавляют несколько капель рабочего раствора перманганата калия. Смесь нагревают почти до кипения, добавляют 10 $см^3$ рабочего раствора щавелевой кислоты и, слегка охладив (60-80 ^{0}С в конце титрования), титруют раствором перманганата калия до слабо-розовой окраски, используя бюретку вместимостью 10 или 25 $см^3$.

Поправочный коэффициент рабочего раствора перманганата калия вычисляют по формуле:

$$K = 10 / V_П,$$

где $V_П$ - объем раствора перманганата калия, израсходованный на титрование, $см^3$.

Примечание - При необходимости, для приготовления рабочего раствора перманганата калия с коэффициентом поправки К=1, после добавления в мерную колбу 100 $см^3$ раствора перманганата калия с номинальной молярной концентрацией 0,1 моль/$дм^3$, производят процедуры, аналогичные изложенным в 8.3.4.

8.4 Отбор проб

Общие требования к отбору проб воды по ГОСТ Р 51592-2000, ГОСТ Р 51593-2000 или другой нормативной документации, утвержденной в установленном порядке. Пробы отбирают в стеклянную посуду. Объем пробы воды не менее 200 $см^3$.

Определение окисляемости следует проводить не позднее 5 часов после отбора пробы. Если это невозможно, пробы консервируют раствором разбавленной (1:3) серной кислоты из расчета 1 $см^3$ на 1 $дм^3$ пробы. Консервированные пробы хранятся при температуре от 3 до 5 ^{0}С в темноте в течение суток. Непосредственно перед проведением анализа пробу тщательно перемешивают.

9 Выполнение измерений

9.1 В колбу, подготовленную по 8.1 мерным цилиндром помещают 100 $см^3$ анализируемой воды, приливают 5 $см^3$ разбавленной (1:3) серной кислоты и добавляют 10 $см^3$ рабочего раствора перманганата калия. Колбу нагревают так, чтобы смесь закипела через 5 - 7 минут и кипятят (10 $\pm$ 1) минут. Раствор во время кипячения не должен терять розовой окраски. Сразу после кипячения к горячей смеси прибавляют пипеткой 10 $см^3$ рабочего раствора щавелевой кислоты.

Обесцвеченную горячую смесь (60-80 ^{0}С в конце титрования) титруют из бюретки рабочим раствором перманганата калия до появления слабо-розового окрашивания.

С использованием тех же растворов реагентов, проводят холостой опыт со 100 $см^3$ дистиллированной воды, подготовленной по 8.2, обрабатывая ее так же, как и исследуемую воду. Холостой опыт повторяют два раза, при этом расхождение между результатами титрования не должно превышать 0,1 $см^3$. Расход раствора перманганата калия на холостой опыт не должен превышать 0,5 $см^3$.

9.2 Если в процессе кипячения анализируемой пробы содержимое колбы потеряет розовую окраску или расход рабочего раствора перманганата калия на титрование превысит 8 $см^3$, то есть значение перманганатной окисляемости анализируемой пробы выше 6,5 мг/$дм^3$, то исходную пробу следует разбавить той же дистиллированной водой, что использовалась для холостого опыта и далее проводить определение в соответствии с 9.1.

Примечание - После проведения анализа проб и холостого опыта содержимое колб оставляют в них до следующего анализа.

10 Вычисление и оформление результатов измерений

10.1 Значение перманганатной окисляемости анализируемой пробы (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{(A - B) \cdot K \cdot 0{,}01 \cdot 8 \cdot 1000}{V}$$

где: A - объем рабочего раствора перманганата калия, израсходованный на титрование 100 см^3 пробы или разбавленной до 100 см^3, см^3;

B - объем рабочего раствора перманганата калия, израсходованный на титрование холостого опыта, рассчитанный как среднеарифметическое между двумя результатами титрования, см^3;

K - поправочный коэффициент рабочего раствора перманганата калия;

8 - эквивалент кислорода;

V - объем пробы, взятый для анализа, см^3. Если проба не разбавлялась, то V = 100 см^3.

Примечание - Если поправочный коэффициент рабочего раствора перманганата калия имеет значение от 0,995 до 1,005, то при вычислении результатов его принимают равным 1.

Если в анализируемой пробе на каждый миллиграмм перманганатной окисляемости приходится более 0,6 мг двухвалентного железа и (или) 0,2 мг нитрит - ионов, и (или) содержание сульфид - ионов (сероводорода) выше 0,1 мг/дм^3, то вычисление значения перманганатной окисляемости анализируемой пробы необходимо провести с учетом пересчета в соответствии с 3 настоящей методики.

10.2 Оформление и представление результатов измерений

Результаты измерений перманганатной окисляемости проб питьевых и природных вод в документах, предусматривающих их использование, представляются в виде:

$$C \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3,$$

где Δ - абсолютная погрешность определения окисляемости перманганатной при доверительной вероятности P = 0,95.

Значение Δ рассчитывается по формуле:

$$\Delta = \frac{C}{100} \cdot \delta,$$

где δ - доверительные границы относительной погрешности определения окисляемости перманганатной при P = 0,95, таблица 1.

11 Контроль качества результатов измерений

11.1 Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6 раздел 6, используя методы контроля стабильности стан-

дартного отклонения промежуточной прецизионности и контроля стабильности правильности рутинного анализа. Средство контроля готовят из ГСО перманганатной окисляемости воды (п. 4.1.7) и анализируют согласно разделу 9. При построении контрольных карт для расчета пределов действия и предупреждения используют значение стандартного отклонения промежуточной прецизионности при различиях по факторам «время», «оператор», «оборудование», $\sigma_{I(T.O.E)}$, = 5 %.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышение предела действия или регулярное превышение предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, например, проверяют работу оборудования и оператора.

Периодичность проведения контроля стабильности результатов измерений устанавливают индивидуально для каждой лаборатории в соответствии с документами по внутрилабораторному контролю качества результатов анализа.

11.2 При внедрении методики в практику работы лаборатории проводят контроль точности результатов измерений перманганатной окисляемости, используя метод добавок в пробы различных типов вод, анализируемых в лаборатории.

Добавки готовят из ГСО перманганатной окисляемости воды (п. 4.1.7). Величина добавки рассчитывается таким образом, чтобы полученное после введения добавки (Сд) значение перманганатной окисляемости в пробе воды (Ск) удовлетворяло условию

$$Ск = (1,5 \div 2)С$$

где С- экспериментально установленное значение перманганатной оксиляемости в пробе до введения добавки.

Анализ пробы воды с добавкой производят в тех же условиях, что и исходной пробы воды.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие

$$|Ск - С - Сд| \le К$$

где К - норматив оперативного контроля точности ;

Сд - действительное значение перманганатной окисляемости в добавке.

Значения норматива оперативного контроля точности рассчитываются по формуле:

$$K = 0,84\sqrt{\Delta_1^2 + \Delta_2^2}$$

где Δ_1 и Δ_2 - абсолютные погрешности определения перманганатной окисляемости в пробе с добавкой и в пробе без добавки.

Значения Δ_1 и Δ_2 рассчитываются по формулам:

$$\Delta_1 = (\delta \cdot С)/100;\ \Delta_2 = (\delta \cdot Ск)/100)$$

где δ - относительная погрешность определения перманганатной окисляемости, % (таблица 1).

После внедрения МВИ в практику работы лаборатории при необходимости проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят межлабораторные сравнительные испытания с использованием данной методики для оценки стандартного отклонения воспроизводимости (см. Приложение А). В случае невозможности организации межлабораторных сравнительных испытаний допускается согласно МИ 2336-2002, оценить значение стандартного от-

клонения воспроизводимости, σ_R, по формуле: $\sigma_R = 1{,}2 \cdot \sigma_{I(T.O.E)}$. Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, пункт 5.3.

Приложение А
(информационное)

Результаты межлабораторных сравнительных испытаний

Оценки стандартных отклонений повторяемости и воспроизводимости

В таблице А.1 представлены данные по результатам межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ), проведенных Органом по аккредитации ЦИКВ среди аккредитованных лабораторий и обработанных в соответствии с п.7.4 ГОСТ Р 5725-2-2002. Представленные данные не применимы для обобщений.

Таблица А.1

Наименование образца	Дата МСИ	p	n	y, мг/дм^3	s_r, мг/дм^3	s_r, %	s_R, мг/дм^3	s_R, %
Питьевая вода	30.06.1998	12	2	5,0	0,08	2	0,2	4
Питьевая вода	06.03.2002	10	2	2,6	0,08	3	0,1	5

p – количество лабораторий;
n – количество измерений, полученных в каждой лаборатории;
y – общее среднее значение перманганатной окисляемости в образце;
s_r – оценка стандартного отклонения повторяемости результатов измерений;
s_R – оценка стандартного отклонения воспроизводимости результатов измерений.

Центр Исследования и Контроля Воды
аккредитован в Системе аккредитации аналитических лабораторий (центров)
Госстандарта России, № Госреестра РОСС RU.0001.510045
Метрологическая служба аккредитована на право аттестации методик выполнения измерений и проведения метрологической экспертизы документов, в том числе применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора,
№ Госреестра 01.00031-97

199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
Факс (812) 323 -04-79

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 070041

о метрологической аттестации
методики выполнения измерений перманганатной окисляемости
проб питьевых и природных вод
ЦВ 1.01.14-98 «А»

Методика выполнения измерений перманганатной окисляемости проб питьевых и природных вод,

разработанная Центром исследования и контроля воды,

регламентированная в документе: «Методика выполнения измерений перманганатной окисляемости проб питьевых и природных вод» (ЦВ 1.01.14-98 «А»),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментального исследования МВИ и метрологической экспертизы материалов по ее разработке.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Диапазон измерений значений перманганатной окисляемости, мг/дм^3	Характеристика погрешности (границы интервала, в котором погрешность находится с доверительной вероятностью P=0,95), ±δ, %
от 1,0 до 30	30

Свидетельство выдано 30 сентября 1999 года

Директор Н.П. Ушаков

gost.e-ecolog.ru