МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А. А. Соловьянов
21 марта 1997 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ БИОХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ПОСЛЕ n – ДНЕЙ ИНКУБАЦИИ ($БПК_{полн}$) В ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРЕСНЫХ, ПОДЗЕМНЫХ (ГРУНТОВЫХ), ПИТЬЕВЫХ, СТОЧНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97

(ФР.1.31.2007.03796)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1997 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Минприроды РФ.

Главный метролог Минприроды РФ С.В.Мазкин

Начальник ГУАК Г.М.Цветков

Разработчик:
Федеральное бюджетное учреждение «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)
Адрес: 117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39 А
Телефон/факс: (495) 229-50-38;тел.(495)943-2-944
E-mail: info@fcao.ru

gost.e-ecolog.ru

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1-2002 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельств о метрологической аттестации № 224.01.02.042/2004 и № 224.01.02.049/2004 в МВИ внесены изменения (*Протокол № 1 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ» МПР России от 03.03.2004).*

НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений биохимического потребления кислорода после n-дней инкубации (БПКполн.) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах.

Для анализа с содержанием БПКполн. выше 300 мг/дм^3 проводят дополнительные разбавления.

Диапазон измеряемых концентраций биохимического потребления кислорода от 0,5 до 1000 мг O_2/дм^3.

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

1.1. Метод определения биохимического потребления кислорода основан на способности микроорганизмов потреблять растворенный кислород при биохимическом окислении органических и неорганических веществ в воде.

1.2. Биохимическое потребление кислорода определяют количеством кислорода в мг/дм^3, которое требуется для окисления находящихся в воде углеродосодержащих органических веществ, в аэробных условиях в результате биохимических процессов.

За полное биохимическое потребление кислорода (БПКполн.) принимается окончательная минерализация биохимически окисляющихся органических веществ до начала процесса нитрификации (появление нитритов в исследуемой пробе в концентрации 0,1 мг/дм^3).

1.3. По разности содержания растворенного кислорода в обогащенной растворенным кислородом и зараженной аэробными микроорганизмами исследуемой воде до и после инкубации в стандартных условиях устанавливается значение БПК. Разбавлением исследуемой воды обеспечивается достаточное содержание кислорода для его потребления микроорганизмами.

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 *[C]Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

1.4. Метод заключается в разбавлении исследуемой пробы различными объемами специально приготовленной разбавляющей воды с большим содержанием растворенного кислорода, зараженной аэробными микроорганизмами, с добавками, подавляющими нитрификацию.

Уменьшение содержания кислорода за определенный период инкубации в темном месте, при контрольной температуре, в полностью заполненной и герметически закрытой пробкой склянке, обусловлено, главным образом, протекающими в аэробных условиях бактериальными биохимическими процессами, которые приводят к минерализации органического вещества. Время, необходимое на полную минерализацию, зависит от природы органического вещества. После измерения концентрации растворенного кислорода до и после инкубационного периода рассчитывается масса кислорода, поглощенного из одного дм^3 воды. Величина уменьшения кислорода в склянке, умноженная на степень разведения, дает численную величину БПК, выраженную в мг O_2/дм^3.

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при определении растворенного кислорода йодометрическим методом

Диапазон измерений, мгO_2/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклоне-ние повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
от 0,5 до 5,0 вкл.	26	13	13
св. 5,0 до 100 вкл.	13	6	6
св. 100 до 300 вкл.	9	4	4

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 [©]*Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

Таблица 2

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при определении растворенного кислорода амперометрическим методом

Диапазон измерений, мгO_2/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 0,5 до 200 вкл.	14	4	5
св. 200	12	2	3

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Термостат с водяным охлаждением, обеспечивающий постоянную температуру 20 ±1 °С марки ОН-1125;

[G]термометр от 0 до 100°С 2-го класса точности по ГОСТ 28498;[G]

весы лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104;

[G]весы технические 4-го класса точности, ТУ 25-06-385-77 или аналоги;[G]

сушильный электрический шкаф;

холодильник для хранения проб, обеспечивающий температуру 2÷4°С;

аппараты для встряхивания типа АВУ-1, АВУ-6п, АВУ-10р ТУ 64-1-1081;

БПК-тестер или оксиметр любой модификации, позволяющий воспроизводить метрологические характеристики, приведенные в таблице 2;

мешалка магнитная, ТУ 25-11-834-73;

плитка электрическая, ГОСТ 14919;

насос вакуумный любого типа;

аквариумный микрокомпрессор АЭН, ТУ 16-064, 011;

аппарат для дистилляции воды, ТУ 64-1-2-2718;

колбы плоскодонные узкогорлые (ГОСТ Р 50222[Э]) с пришлифованной стеклянной пробкой (конусы по ГОСТ Р 50222[Э]) вместимостью 250 $см^3$, калиброванные с точностью до 0,1 $см^3$;

эксикаторы диаметром 140, 190, 250 мм, ГОСТ 25336;

вставки для эксикаторов диаметром 128, 175, 230 мм, ГОСТ 9147;

мензурки или цилиндры мерные вместимостью 25; 50; 250, 1000 $см^3$, ГОСТ 1770;

пипетки 2 класса точности вместимостью 10,0; 20,0; 50,0; 100,0 $см^3$, ГОСТ 29169[Э];

бюретки 1 класса точности, ГОСТ 29251[Э];

колбы мерные 100; 250 ;500; 1000 $см^3$, 1-го класса точности, ГОСТ 1770;

колбы конические ТС, ТХС вместимостью 250 и 500 $см^3$, ГОСТ 25336;

воронки лабораторные В-75-110 ХС; В-100-150 ХС, ГОСТ 25336;

воронка Бюхнера 1(2), ГОСТ 9147;

колба с тубусом 1-500, ГОСТ 25336;

трубки хлоркальциевые ТХ-П-1-17(25), ГОСТ 25336;

стаканчики для взвешивания (бюксы), ГОСТ 25336;

склянки и банки стеклянные с винтовым горлом, с прокладкой и крышкой или с притертой пробкой для отбора и хранения проб и реактивов вместимостью 500; 1000; 1500[Э]; 2000 $см^3$, ТУ 6-19-6-70;

флаконы и банки цилиндрические полиэтиленовые с навинчивающимися крышками для отбора и хранения проб и реактивов вместимостью 100; 250; 500; 1000; 2000 $см^3$, ТУ 6-19-45-74;

бумажные фильтры обеззоленные «синяя лента», ТУ 6-09-1678;

фильтры стеклянные класса ПОР-40, ГОСТ 23336;

ткани шелковые (мельничный газ) № 19-25, ГОСТ 4403;

кислота соляная, ГОСТ 3118;

кислота серная, ГОСТ 4204;

вода дистиллированная, ГОСТ 6709;

крахмал растворимый картофельный, ГОСТ 10163;

калий фосфорнокислый двузамещенный 3-водный, ГОСТ 2493;

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 [Э] ***Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.***

аммоний хлористый, ГОСТ 3773;

калий двухромовокислый, ГОСТ 4220[Ф]

натрия азид;

натрий двууглекислый, ГОСТ 4201;

натрий сернистокислый, ГОСТ 195, стандарт-титр, ТУ 6-09-2540;

натрий едкий, ГОСТ 4328;

железо (II) хлористое 6-водное, ГОСТ 4147;

натрий фосфорнокислый двузамещенный 12-водный, ГОСТ 4172;

калий фосфорнокислый однозамещенный, ГОСТ 4198;

калий гидроокись, ТУ 6-09-5-2322;

калий йодистый, ГОСТ 4232;

кальций хлористый, ГОСТ 4460;

сульфаминовая кислота, ТУ 6-09-2437;

медь сернокислая 5-водная, ГОСТ 4165;

хлороформ, ГОСТ 20015;

магний сернокислый 7-водный, ГОСТ 4523;

тиомочевина, ГОСТ 6344;

глюкоза ч.д.а., ГОСТ 6038;

глютаминовая кислота ч.д.а., ТУ 6-09-07-1091;

Реактивы для определения концентрации растворенного кислорода йодометрическим методом:

марганец хлористый 4-водный, ГОСТ 612 или

марганец сернокислый 5-водный или 7-водный, ГОСТ 435;

натрий сернокислый 5-водный, ГОСТ 27068, или

стандарт-титр 0,1 моль/дм^3 эквивалента, ТУ 6-09-2540;

натрий углекислый, ГОСТ 83;

натрий хлорноватистый с содержанием активного хлора не менее 3 %, или известь медицинская;

натрий сернокислый, ГОСТ 4166;

калий фтористый, ГОСТ 20849;

калий роданистый, ГОСТ 4139.

Все реактивы должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

Примечание: Допускается использовать средства измерений, испытательное и вспомогательное оборудование с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных, в том числе импортные.

Допускается использование реактивов изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже ч.д.а.

 [Ф] *Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, освоивший данную методику.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

температура окружающего воздуха (20±5) °С;
атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (630-800 мм рт.ст);
относительная влажность не более 80 % при t = 25 °С;
напряжение сети (220±10) В;
частота переменного тока (50 ±1) Гц.

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями **ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб"**[Г].

7.1. Подготовка посуды для отбора проб и анализа

Используется полиэтиленовая посуда, а при наличии в воде нефти, углеводородов, моющих средств и пестицидов используются банки из темного стекла.

Посуда для отбора проб и анализа должна быть химически чистой. Она промывается смесью бихромата калия и серной кислоты (хромовой смесью), тщательно водопроводной водой, затем 3-4 раза дистиллированной водой. *Не разрешается пользоваться поверхностно-активными веществами и органическими растворителями.*

Посуду для отбора проб сушат на воздухе, а используемую для анализа, за исключением мерной, сушат в сушильном шкафу при 160°С в те-

---

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 [Г]***Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.***

чение 1 часа. Запрещается сушить колбы на колышках. Сосуды для отбора проб должны быть четко промаркированы.

Колбы для инкубации на определение БПК объемом 250 $см^3$ должны быть откалиброваны с точностью до 0,1 $см^3$. Колбу тщательно моют, высушивают (снаружи и изнутри) и взвешивают вместе с пробкой на технических весах с точностью до 0,01 г. Затем наполняют ее дистиллированной водой до краев и закрывают стеклянной пробкой так, чтобы под пробкой не оставалось пузырьков воздуха. Обтирают склянку досуха и снова взвешивают с точностью до 0,01 г.

Разность в весе даст массу воды в объеме склянки, которую для перевода на объем следует разделить при температуре воды 15 °С - на 0,998, при 20 °С - на 0,997 и при 25 °С - на 0,996.

Химически чистая посуда для определения БПК должна храниться с закрытыми стеклянными притертыми пробками или завинчивающимися крышками.

7.2. Отбор проб

7.2.1. Для отбора глубинных проб воды из озер, водохранилищ, прудов и рек следует использовать батометры системы Молчанова, Рутнера или Скадовского-Зернова.

Для отбора проб поверхностных пресных вод с глубины не более 0,5 м используется бутыль с привязанной пробкой, которую помещают в футляр или пробоотборник с грузом. Футляр снабжен петлей, к которой привязывают веревку с размеченными отрезками, указывающими глубину погружения. На требуемой глубине, с помощью привязанной к пробке веревки выдергивают пробку из горла бутыли. После заполнения бутыли водой (на поверхности воды не появляются пузырьки воздуха) ее поднимают на поверхность.

7.2.2. Пробы сточной воды с глубины 0,5 м отбираются пробоотборником любого типа.

7.2.3. Отбор природных и сточных вод следует производить в местах наибольшего перемешивания.

7.2.4. На очистных сооружениях отбирать пробы для анализа на БПК следует до системы хлорирования, т.к. активный хлор является мешающим определению веществом. Если необходимо проанализировать пробу после хлорирования, следует удалить из исследуемой воды свободный хлор (см. раздел 7.8.3).

7.2.5. При взятии проб измеряют температуру воды. Для этого [©]используют термометр от 0 до 100 °С, 2-го класса точности по ГОСТ

28498[©]. Для определения температуры на месте взятия пробы, 1 дм^3 воды наливают в склянку, нижнюю часть термометра погружают в воду и через 5 мин отсчитывают показания, держа его вместе со склянкой на уровне глаз. Точность определения ±0,5 °С.

7.2.6. Не допускается консервирование проб, предназначенных для определения в них БПК.

7.2.7. Отобранные пробы наливают, предварительно ополаскивая отбираемой водой, в банки или флаконы объемом 1,5 дм^3, заполняя их до краев и закрыв без пузырей воздуха пришлифованными стеклянными пробками или полиэтиленовыми крышками. Под полиэтиленовые крышки подкладываются тефлоновые или из алюминиевой фольги прокладки. Пробы упаковываются в деревянные ящики для переноски проб и прокладываются бумагой или ветошью. При транспортировке не держать пробы на свету.

7.2.8. При отборе пробы составляется протокол по утвержденной форме, в котором указывается цель пробоотбора, число, время, место отбора пробы, температура воды, предполагаемые загрязняющие вещества, номер пробы, ФИО отбиравшего. На бутыль наклеивается этикетка с указанием номера пробы, места и даты отбора.

7.3. Хранение проб

Необходимо анализировать пробы тотчас же после отбора. В том случае, если обработать пробу сразу после отбора невозможно, ее следует хранить не более 24 часов при температуре 4 °С.

7.4. Предварительная обработка пробы

БПК определяют в натуральной (взболтанной) пробе при осуществлении экоаналитического контроля за соблюдением нормативов качества.

БПК определяют в отстоянной и фильтрованной пробе при осуществлении производственного контроля за эффективностью технологического процесса очистки сточных вод на разных стадиях.

7.4.1. Определение в натуральной (взболтанной) пробе. В лаборатории перед началом определения проба тщательно перемешивается (с помощью встряхивающего аппарата или вручную).

7.4.2. Определение после отстаивания. Проба отстаивается в цилиндрах в течение 2 часов. Сифоном отбирают в бутыль для анализа верхние 3/4 прозрачного слоя жидкости над осадком, не захватывая взмученный осадок.

7.4.3. Определение в фильтрованной пробе. Проба тщательно перемешивается и фильтруется через обеззоленный фильтр «синяя лента».

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 *[©]Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

7.5. Приготовление разбавляющей воды и растворов

Дистиллированная вода, применяемая для приготовления всех растворов и разбавляющей воды, не должна содержать веществ, влияющих на определение БПК (меди более 0,01 мг/дм^3, цинка более 1 мг/дм^3, свободного хлора, хлорамина, органических веществ и кислот). Дистиллированную воду для приготовления разбавляющей воды хранят тщательно защищенной от какого бы то ни было загрязнения при температуре 20 °С. Сосуды для этой воды нельзя использовать для других целей.

7.5.1. Разбавляющую воду готовят из дистиллированной воды, полученной накануне анализа, выдержанной при температуре 20°С; ее насыщают кислородом воздуха, аэрируя до концентрации растворенного кислорода не менее 8 мг/дм^3 и не более 9 мг/дм^3. Можно обогащать кислородом воду длительным встряхиванием бутыли, наполненной на 2/3 дистиллированной водой.

В день применения в разбавляющей воде измеряют содержание растворенного O_2, затем добавляют 0,3 г/дм^3 бикарбоната натрия для доведения pH до оптимальных значений.

pH разбавляющей воды должна быть в диапазоне 7,0-8,0.

В разбавляющую воду добавляют фосфорные и аммонийные соли, гексагидрат хлорида железа, хлорид кальция и сульфат магния для создания устойчивой буферной системы, которая позволяет поддерживать постоянное значение pH в течение любого времени инкубации, не изменяющееся при выделении CO_2 (продукт метаболизма бактерий).

7.5.1.1. Растворы солей для приготовления разбавляющей воды.

Фосфатный буферный раствор pH = 7,2.

8,5 г однозамещенного фосфорнокислого калия (KH_2PO_4), 21,75 г двузамещенного фосфорнокислого калия (K_2HPO_4), 33,4 г двузамещенного фосфорнокислого натрия 12-водного ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) и 1,7 г хлорида аммония (NH_4Cl) растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм^3.

Сульфат магния.

22,5 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ч.д.а. растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до 1 дм^3.

Хлорид железа.

0,25 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ч.д.а. растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до 1 дм^3.

Хлорид кальция.

27,5 г $CaCl_2$ ч.д.а. безводного растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до 1 $дм^3$.

Растворы хранят в темноте, при комнатной температуре не более месяца. Не используют при появлении осадка.

В день анализа к 1 $дм^3$ разбавляющей воды прибавляют 1 $см^3$ фосфатного буферного раствора, 1 $см^3$ раствора сульфата магния, 1 $см^3$ раствора хлорида кальция, 1 $см^3$ раствора хлорида железа.

7.5.1.2. Заражение микрофлорой.

В разбавляющую воду в день анализа добавляют бактериальную затравку. (При анализе сточных вод сооружений биологической очистки такой затравки не требуется). Бактериальную затравку добавляют при исследовании искусственно приготовленных растворов, производственных сточных, олиготрофных поверхностных пресных, грунтовых, глубоко очищенных и обеззараженных сточных вод.

Бактериальная затравка может отбираться из разных источников, при приготовлении разбавляющей воды используется один из предлагаемых вариантов:

а) Сточные воды с городских сооружений биологической очистки, отобранные после песколовок. Добавляют 0,3-1,0 $см^3$ на 1 $дм^3$ разбавляющей воды.

б) Аквариумная вода. Добавляют 5,0-10,0 $см^3$ на 1 $дм^3$ разбавляющей воды.

в) Речная вода. Добавляют 10,0-20,0 $см^3$ на 1 $дм^3$ разбавляющей воды.

7.5.1.3. Подавление нитрифицирующих бактерий.

Наличие нитрификации в поверхностных пресных, биологически очищенных и слабо загрязненных сточных водах может существенно исказить результат определения БПК. Для подавления нитрификации в день анализа в разбавляющую воду добавляют ингибитор - раствор тиомочевины или аллилтиомочевины - так, чтобы концентрация его в разбавляющей воде составляла 0,5 $мг/дм^3$, для чего 1 $см^3$ раствора тиомочевины добавляют на каждый 1 $дм^3$ разбавляющей воды.

7.5.1.4. Проверка степени чистоты разбавляющей воды холостым опытом.

При определении $БПК_5$ или БПКполн. четыре кислородные колбы заполняют разбавляющей водой, в двух определяют кислород сразу в день

исследования ("нулевой" день), время между разбавлением пробы и определением кислорода в "нулевой" день не должно превышать 15 мин. В остальных двух колбах, которые помещают в термостат вместе с анализируемыми пробами, - через 5 суток.

Разница средней концентрации кислорода в пробе холостого опыта-нулевого дня и через 5-суточный срок инкубации не должна превышать 0,5 мг/дм^3 кислорода.

7.5.2. Приготовление растворов

7.5.2.1. Йодистый калий, 10 %-ный водный раствор.

Навеску 10 г KI помещают в коническую колбу, растворяют в 90 см^3 дистиллированной воды.

7.5.2.2. Серная кислота, водный раствор 1:50.

1 часть концентрированной серной кислоты осторожно добавляют к 50 частям дистиллированной воды, перемешивают.

7.5.2.3. Сульфит натрия, водный раствор 0,025 н.

Раствор сульфита натрия готовят из стандарт-титра разбавлением в четыре раза дистиллированной водой.

7.5.2.4. Тиомочевина, водный раствор.

Навеску 500 мг тиомочевины растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды.

7.5.2.5. Крахмал, 0,5%-ный водный раствор.

Растирают в ступке 5 г крахмала с небольшим количеством холодной дистиллированной воды. В кипящую дистиллированную воду объемом 1 дм^3 вливают растертый крахмал, постоянно перемешивают при кипячении 3-5 минут, затем охлаждают. В охлажденный раствор для консервации прибавляют салициловую кислоту - 1,25 г на 1 дм^3 раствора крахмала или 2-3 капли хлороформа. Срок хранения не более 2 недель.

7.5.2.6. Щелочной раствор йодида калия с азидом натрия.

В 700 см^3 дистиллированной воды растворяют 700 г KOH и 150 г KI, отдельно растворяют 10 г NaN_3 в 40 см^3 дистиллированной воды, оба раствора смешивают и доводят объем до 1 дм^3, если раствор не прозрачен, его отстаивают, а затем сифонируют.

7.5.2.7. Соляная кислота, 0,5 моль/дм^3 раствор.

40 см^3 концентрированной соляной кислоты (d=1,19) добавляют к 500 см^3 дистиллированной воды и доводят объем до 1 дм^3.

7.5.2.8. Гидроксид натрия, 0,5 моль/дм³ раствор.

Навеску 20 г гидроксида натрия растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм³.

[G] 7.5.2.9. Сульфат меди, 10%-ный раствор.

1,0 г сульфата меди (в пересчете на безводную соль) растворяют в 9 см³ дистиллированной воды. Хранят в холодильнике[G].

7.5.3. Приготовление растворов для определения растворенного кислорода йодометрическим методом

7.5.3.1. Раствор хлорида (сульфата) марганца.

210 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, или 260 г $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, или 290 г $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в 300-350 см³ дистиллированной воды, фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доливают дистиллированной водой до метки на колбе. Хранят в плотно закрытой склянке.

7.5.3.2. Щелочной раствор йодида калия (или натрия).

15 г KI (или 18 г $NaI \cdot 2H_2O$) растворяют в 20 см³, а 50 г NaOH - в 50 см³ дистиллированной воды. Полученные растворы смешивают в мерной колбе вместимостью 100 см³ и доводят объем дистиллированной водой до метки на колбе. При наличии мути раствор фильтруют. Хранят в склянке из темного стекла с плотной резиновой пробкой.

7.5.3.3. Раствор соляной кислоты (2:1).

340 см³ концентрированной соляной кислоты добавляют к 170 см³ дистиллированной воды.

Вместо раствора соляной кислоты можно использовать раствор серной кислоты (1:4). Для его приготовления 100 см³ концентрированной серной кислоты осторожно при перемешивании добавляют к 400 см³ дистиллированной воды.

Проверку чистоты растворов соли марганца, йодида калия (или натрия), соляной или серной кислоты и их очистку осуществляют как описано в п. 7.6.

7.5.3.4. Раствор тиосульфата натрия с концентрацией 0,02 моль/дм³ эквивалента.

При использовании стандарт-титра его растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см³, затем отбирают 50 см³ полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят объем дистиллированной воды до метки.

Для приготовления раствора из навески 2,5 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ перено-

---

сят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки на колбе. В качестве консерванта к полученному раствору добавляют 3 см^3 хлороформа.

Перед определением точной концентрации раствор выдерживают неменее 5 суток. Хранят в склянке из темного стекла, закрытой пробкой с вставленным в нее сифоном с бюреткой и хлоркальциевой трубкой, заполненной гранулированным KOH или NaOH.

Точную концентрацию раствора тиосульфата натрия определяют по п. 7.7 не реже 1 раза в неделю.

7.5.3.5. Фторид калия, 40 %-ный раствор.

40 г фторида калия растворяют в 60 см^3 дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

7.5.3.6. Смешанный раствор сульфата и гипохлорита натрия.

50 г сульфата натрия растворяют в 160 см^3 дистиллированной воды и добавляют такое количество раствора гипохлорита натрия, чтобы смешанный раствор содержал около 0,3 % активного хлора. Раствор хранят в темной склянке в холодильнике не более 1 месяца.

При отсутствии готового *раствора гипохлорита натрия* его готовят из хлорной извести и карбоната натрия следующим образом: 35 г Na_2C0_3 растворяют в 85 см^3 дистиллированной воды, к 50 г хлорной извести добавляют 85 см^3 дистиллированной воды, тщательно размешивают, добавляют весь раствор карбоната натрия и вновь перемешивают, при этом масса загустевает, затем начинает разжижаться. Массу фильтруют через фильтр «синяя лента» на воронке Бюхнера. Полученный раствор гипохлорита натрия хранят в склянке из темного стекла в холодильнике.

Для определения содержания *активного хлора* в растворе гипохлорита натрия в коническую колбу вместимостью 250 см^3 вносят 50 см^3 дистиллированной воды, 1 см^3 раствора гипохлорита, 1 г сухого KI, 10 см^3 раствора соляной кислоты (2:1), тщательно перемешивают, выдерживают 5 минут в темном месте и титруют стандартным раствором тиосульфата натрия до появления светло-желтого окрашивания, затем после добавления 1 см^3 раствора крахмала - до полного обесцвечивания.

Концентрацию активного хлора вычисляют по формуле:

$$C_{ax} = 3{,}45 \cdot C_T \cdot V_T,$$

где C_{ax} - концентрация активного хлора, %;

C_T - концентрация тиосульфата натрия, моль/дм^3 эквивалента;

V_T - объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование

гипохлорита натрия, $см^3$.

7.5.3.7. Смешанный раствор сульфата натрия и роданида калия.

50 г сульфата натрия и 2 г роданида калия растворяют в 200 $см^3$ дистиллированной воды.

7.5.3.8. Сульфаминовая кислота, 40%-ный раствор.

4 г сульфаминовой кислоты растворяют в 10 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в холодильнике.

7.6. Проверка чистоты и очистка используемых реактивов и растворов

7.6.1. Йодид калия (натрия).

Для проверки чистоты йодида калия 1 г KI растворяют в 100 $см^3$ свежепрокипяченной и охлажденной до комнатной температуры дистиллированной воды, приливают 10 $см^3$ раствора соляной кислоты (2:1) и 1 $см^3$ раствора крахмала. Если в течение 5 минут голубая окраска не появляется, реактив пригоден для использования. В противном случае йодид калия должен быть очищен от свободного йода. Для этого 30-40 г KI помещают в воронку Бюхнера и промывают при перемешивании охлажденным до 3-5°С этиловым спиртом до появления бесцветной порции последнего. Промытый KI сушат в темноте между листами фильтровальной бумаги в течение суток. Хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла. Проверку чистоты и очистку NaJ проводят аналогичным образом.

7.6.2. Раствор хлорида (сульфата) марганца.

К 100 $см^3$ свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воды добавляют 1 $см^3$ раствора соли марганца, 0,2 г сухого йодида калия (проверенного на чистоту), 5 $см^3$ раствора соляной кислоты и 1 $см^3$ раствора крахмала. Отсутствие через 10 мин синей окраски указывает на чистоту реактива. В противном случае для очистки раствора на каждые 100 $см^3$ его добавляют около 1 г безводного карбоната натрия, хорошо перемешивают, отстаивают в течение суток, а затем фильтруют.

7.6.3. Раствор кислоты.

К 50 $см^3$ дистиллированной воды добавляют 1 $см^3$ раствора крахмала, 1 г сухого чистого йодида калия и 10 $см^3$ раствора соляной (или серной) кислоты. Если в течение 5 мин не появится синяя окраска, кислота может быть использована в анализе, в противном случае следует заменить исходный реактив.

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 *[С]Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

7.7. Определение точной концентрации раствора тиосульфата натрия

В колбу для титрования вносят 80-90 $см^3$ дистиллированной воды, 10 $см^3$ стандартного раствора бихромата калия, добавляют 1 г сухого KI и 10 $см^3$ раствора соляной кислоты. Раствор перемешивают, выдерживают 5 мин в темном месте и титруют раствором тиосульфата натрия до появления слабожелтой окраски. Затем добавляют 1 $см^3$ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Повторяют титрование и, если расхождение между величинами объемов титранта не более 0,05 $см^3$, за результат принимают их среднее значение. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более чем на 0,05$см^3$.

Точную концентрацию раствора тиосульфата натрия находят по формуле:

$$C_T = \frac{C_Д \times V_Д}{V_T},$$

где $C_т$ - концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/$дм^3$ эквивалента;

$C_д$ - концентрация раствора бихромата калия, моль/$дм^3$ эквивалента;

$V_т$ - объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, $см^3$;

$V_д$ - объем раствора дихромата калия, взятый для титрования, $см^3$.

7.8. Устранение мешающих влияний

7.8.1. Перед определением БПК в натуральной пробе воду тщательно перемешивают. Таким образом предотвращают ошибку, вызванную изменением физических свойств грубодисперсных примесей или выпа-дением некоторых растворенных веществ в период между отбором пробы и ее обработкой.

7.8.2. Кислые или щелочные исследуемые воды нейтрализуют приготовленными растворами соляной кислоты или гидроксида натрия (до pH 7,0-9,0).

К пробе сточных вод прибавляют рассчитанное количество щелочи или кислоты. Требуемое количество определяют титрованием аликвотной части пробы соответствующим раствором.

7.8.3. При определении БПК очищенной сточной воды, подвергавшейся обработке хлором или хлорной известью, предварительно удаляют

избыток активного хлора. При содержании хлора не более 0,5 мг/дм^3 воде дают постоять 1-2 часа.

Воды, содержащие активный хлор более 0,5 мг/дм^3, перед определением обрабатывают сульфитом натрия, количество которого определяют титрованием. К 100 см^3 пробы добавляют 10 см^3 разбавленной серной кислоты, 10 см^3 раствора йодистого калия и титруют раствором сульфита натрия с применением раствора крахмала в качестве индикатора (п. 7.5.2).

К пробе для определения БПК добавляют эквивалентное количество раствора сульфита натрия, рассчитанное по результату титрования. Если проба содержит активный хлор, указанную обработку повторяют. Если активный хлор полностью устранен, то пробу используют для определения БПК.

7.8.4. Если анализу подвергается сточная вода, содержащая нитриты (промышленные сточные воды или воды после биохимической очистки), то перед определением БПК нитриты разрушают, добавляя щелочной раствор йодида калия с азидом натрия. Контролируют разрушение нитритов визуально по исчезновению слаборозового окрашивания или с помощью фотоколориметра.

7.8.5. Пробы, содержащие большое количество водорослей или планктона, перед анализом фильтруют через мельничный газ (шелковое сито № 19-25). Результаты определения БПК в этих водах будут сомнительными.

8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Основные условия для получения достоверных результатов биохимического потребления кислорода - инкубация пробы при постоянной температуре 20°С без доступа воздуха и света.

Кроме основных условий при определении необходимо соблюдать следующие правила:

проба должна быть насыщена вначале опыта кислородом (около 8 мг/дм^3 при температуре 20°С);

потребление кислорода во время инкубационного периода должно быть около 50 % (минимальное потребление 2 мг/ дм^3);

остаточная концентрация кислорода после срока инкубации должна быть не менее 3 мг/ дм^3.

8.1. Выполнение измерений без разбавления пробы

Относительно чистые речные и очищенные сточные воды с содержанием $БПК_5$ до 5 мг/дм^3 можно исследовать без разбавления.

Исследуемую воду наливают в лаборатории в бутыль не более чем на 2/3 объема, устанавливают температуру воды 20°С (нагреванием на водяной бане или охлаждением) и сильно встряхивают для насыщения кислородом до 8 мг/дм^3. После этого сифоном исследуемой водой заполняют, слегка переполняя, необходимое количество кислородных колб. При определении $БПК_5$ наполняется шесть колб, при определении $БПК_{полн.}$ - шестнадцать. Предварительно каждую колбу ополаскивают приблизительно 30 см^3 пробы. Наполненные кислородные колбы закрывают притертой пробкой так, чтобы внутри не оставалось пузырьков воздуха. В двух кислородных колбах тотчас же (не более 15 мин) определяют кислород.

Остальные колбы с испытуемой водой помещают в термостат. Можно применять специальные колбы, снабженные притертыми стеклянными колпачками. В последние наливают испытуемую воду, и они служат водяным затвором. Кислородные колбы хранят при температуре 20°С в темноте в течение необходимого времени инкубации, (при определении $БПК_5$ в течение 5 суток, а при определении $БПК_{полн.}$ - до появления в пробе нитритов 0,1 мг/дм^3). Для анализа пробы на нитриты можно наполнять испытуемой водой дополнительные склянки объемом 25 см^3 и инкубировать их в тех же условиях. Через 2, 5, 7, 10, 15, 20 и 25 суток от начала инкубации вынимают из термостата по две колбы с испытуемой водой, определяют в них растворенный кислород и содержание нитритов.

В расчете используют результат содержания растворенного кислорода в той колбе, где остаточное содержание растворенного кислорода после срока инкубации не менее 3 мг/дм^3 и потреблено около 50% кислорода. Если это условие выполняется в обеих колбах, вычисляют средний результат из двух колб.

8.2. *Выполнение измерений с разбавлением пробы*

Для загрязненных речных и сточных вод с $БПК_5$ выше 6 мгO_2/дм^3 требуется предварительное разбавление пробы.

Определение производят в разбавленной пробе по разности содержания кислорода до и после инкубации в стандартных условиях.

Для разбавления пробы применяют искусственно приготовленную разбавляющую воду (п. 7.5).

При приготовлении разбавлений температура исследуемой пробы должна соответствовать температуре 18-20° С.

Для расчета необходимых разбавлений пробы следует ожидаемое содержание БПК в пробе разделить на 4-5 (поскольку в воде после инкубации при правильном разбавлении должно остаться 4-5 мг/дм^3 кислорода).

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 *[a]Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

Если нельзя предположить ожидаемое БПК, необходимое разбавление рассчитывается по результатам определения бихроматной окисляемости (ХПК). Условно принимают биохимическое потребление кислорода 50% ХПК, а поскольку в воде после инкубации должно остаться 4-5 мг/дм^3 кислорода, вычисленное значение (ХПК : 2) делят на 4 или 5. Полученный результат показывает, во сколько раз надо разбавить анализируемую воду.

Пробы, для которых нельзя примерно рассчитать величину БПК, берут в двух и более разбавлениях. Результаты, полученные при анализе проб с различным разбавлением, не должны быть одинаковыми. Наиболее достоверным является результат определения, при котором израсходовано около 50% первоначально содержащегося кислорода. При определении БПК в воде, содержащей большое количество промышленных сточных вод, могут возрастать значения БПК с увеличением степени разведения. В этих случаях берут максимальное значение БПК, которое получено при наибольшем разведении.

В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 наливают хорошо перемешанную испытуемую жидкость, отбирают пипеткой определенный объем и вносят в другую колбу (цилиндром отмеряются объемы больше 50 см^3). Затем доливают до метки разбавляющей водой и хорошо перемешивают; полученную смесь сифоном, опущенным до дна колбы, наливают в шесть (если определяется $БПК_5$) или 16 (если определяется $БПК_{полн.}$) кислородные колбы объемом 250 см^3, закрывают пробкой, следя за тем, чтобы внутри не осталось пузырьков воздуха. Затем оставшейся смесью заполняют колпачки от колб и, наклонив колбу, вставляют их в колпачки с водой, вытесняя из них воду, чтобы не осталось пузырьков воздуха. Для каждого разбавления заполняют две колбы.

В первых двух кислородных колбах немедленно определяют кислород. Все остальные колбы (4 при определении $БПК_5$ и 10 - 14 при определении $БПК_{полн.}$) помещают в термостат при 20°С для инкубации.

Через 2, 5, 7, 10, 15, 20 и 25 суток от начала инкубации вынимают из термостата по две колбы с испытуемой водой, определяют в них растворенный кислород и содержание нитритов. Нитриты определяют в воде, налитой в колпачок колбы, который снимают так же, как надевали.

Если в пробе начался процесс нитрификации, (что определяют по образованию нитритов в концентрации, превышающей 0,1 мг/дм^3) определение БПК полное считают законченным. При появлении на пятые сутки следов нитритов следующее определение проводят через 5-8 суток. При отсутствии в лаборатории колб с приплифованными стеклянными колпачками для контроля процесса нитрификации в термостат можно ставить до-

полнительно наполненные испытуемой и разбавляющей водой 12 неградуированных склянок объемом 25 $см^3$ и в них определять содержание нитритов по истечению установленного срока инкубации. Наиболее точным считается определение БПК в пробах, где нитрификация только началась.

9. РАСЧЕТ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ $БПК_n$

9.1. Расчет БПК при определении без разбавления пробы

$$X = Cx_1 - Cx_2,$$

где **X** - величина $БПК_n$, $мг/дм^3$ кислорода;

Cx_1 - содержание растворенного кислорода до инкубации, $мг/дм^3$;

Cx_2 - то же, после инкубации, $мг/дм^3$.

9.2. Расчет БПК при определении с разбавлением пробы

$$X=[(Cx_1-Cx_2)-(Cy_1-Cy_2)]N,$$

где **X** - величина БПК, $мгO_2/дм^3$;

Cx_1 - содержание растворенного кислорода в исследуемой воде до инкубации, $мг/дм^3$;

Cx_2 - то же, после инкубации, $мг/дм^3$;

Cy_1 - содержание растворенного кислорода в разбавляющей воде до инкубации, $мг/дм^3$;

Cy_2 - то же, после инкубации, $мг/дм^3$;

N - величина разбавления.

9.3. За результат анализа $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le r \cdot (X_1 + X_2)/200 \qquad (1)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблицах 3 и 4.

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 [a] *Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

Таблица 3

Значения пределов повторяемости при определении растворенного кислорода йодометрическим методом (P=0,95)

Диапазон измерений, мгO_2/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результата-ми параллельных определений), r, %
от 0,5 до 5,0 вкл.	36
св. 5,0 до 100 вкл.	17
св. 100 до 300 вкл.	11

Таблица 4

Значения пределов повторяемости повторяемости при определении растворенного кислорода амперометрическим методом с БПК-тестером (P=0,95)

Диапазон измерений, мгO_2/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
от 0,5 до200 вкл.	11
св. 200	6

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5

Значения пределов воспроизводимости при определении растворенного кислорода йодометрическим методом (P=0,95)

Диапазон измерений, $мгO_2/дм^3$	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,5 до 5,0 вкл.	36
св. 5,0 до 100 вкл.	17
св. 100 до 300 вкл.	11

Таблица 6

Значения пределов воспроизводимости при определении растворенного кислорода амперометрическим методом с БПК-тестером (P=0,95)

Диапазон измерений, $мгO_2/дм^3$	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,5 до 200 вкл.	14
св. 200	8

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

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА

10.1. Определение содержания растворенного кислорода в диапазоне от 0,1 до 15,0 мг/дм^3 йодометрическим методом

Принцип метода. Йодометрический метод определения концентрации растворенного кислорода основан на его реакции с гидроксидом марганца (II) и определении образовавшихся более окисленных соединений марганца последующим йодометрическим титрованием. Реактивы и приготовление необходимых растворов по п. 3 и п.7.5.3.

Определение растворенного кислорода в пробах на БПК, при отсутствии в исследуемой воде восстановителей.

Вынув из колбы с исследуемой водой (объем 250 см^3) притертую проб-

ку, фиксируют растворенный кислород, для чего в колбу вводят отдельными пипетками 2 см^3 раствора хлорида (сульфата) марганца и 2 см^3 щелочного раствора йодида калия. Пипетку погружают каждый раз до половины колбы и по мере выливания раствора поднимают вверх. Затем быстро закрывают колбу стеклянной пробкой таким образом, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха и содержимое тщательно перемешивают 15-20-кратным переворачиванием колбы до равномерного распределения осадка в воде. Из колбы при добавлении реактивов выдивается 4 см^3 испытуемой воды, на эту потерю при расчете вводят соответствующую поправку.

Колбы с зафиксированными пробами помещают в темное место для отстаивания (не менее 10 мин и не более 24 ч).

[С] **После того, как отстоявшийся осадок будет занимать менее половины высоты колбы, к пробе приливают 10 см^3 раствора соляной кислоты (раствор 2:1), или 4 см^3 раствора серной кислоты (п. 7.5.3.3)** [С], погружая при этом пипетку до осадка (не взмучивать) и медленно поднимая ее вверх по мере опорожнения. Вытеснение из колбы части прозрачной жидкости для анализа значения не имеет.

Колбу закрывают пробкой и содержимое тщательно перемешивают.

[С]**Для титрования используют весь объем воды в калиброванной склянке БПК**[С], переносят его в колбу для титрования и титруют стандартным раствором тиосульфата натрия (если предполагаются, что содержание кислорода менее 3 мг/дм^3 - из микробюретки) до тех пор, пока он не станет светло-желтым.

Затем прибавляют 1 см^3 свежеприготовленного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Обработка результатов измерений.

Массовую концентрацию растворенного в воде кислорода находят по формуле:

$$C_x = \frac{8{,}0 \times C_t \times V_t \times V \times 1000}{250 \times (V - V_1)},$$

где C_x - массовая концентрация растворенного кислорода в анализируемой пробе воды, мг/дм^3;

C_t - концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3 эквивалента;

V_t - объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см^3;

V - вместимость кислородной колбы, см^3;

V_1 - суммарный объем растворов хлорида марганца и йодида калия, добавленных в колбу при фиксации растворенного кислорода, см^3;

8,0 - масса миллиграмм-эквивалента кислорода, мг.

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 [С]***Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.***

Определение растворенного кислорода в пробах на БПК$_n$ в присутствии в исследуемой воде восстановителей.

В присутствии восстановителей последовательность анализа изменяется. В колбу с исследуемой водой добавляют 1 см^3 раствора соляной кислоты и 1 см^3 смешанного раствора гипохлорита и сульфата натрия. Колбу закрывают пробкой, перемешивают и оставляют в темном месте. Через 30 минут для устранения избытка непрореагировавшего гипохлорита добавляют 2 см^3 смешанного раствора роданида калия и сульфата натрия. Пробу перемешивают и через 10 минут выполняют фиксацию и определение кислорода.

При содержании в анализируемой воде более 1 мг/дм^3 железа в пробу перед добавлением раствора кислоты следует внести 1 см^3 раствора фторида калия. Добавление всех растворов в колбу с пробой осуществляют, погружая пипетку примерно до половины колбы и поднимая ее вверх по мере выливания раствора. В этом случае при определении содержания кислорода вычитают из емкости колбы не 4 см^3, а сумму объемов всех прибавленных реактивов.

10.2. Определение содержания растворенного кислорода в диапазоне от 0,1 мг/дм^3 до 10,0 мг/дм^3 амперометрическим методом

Принцип метода. Действие преобразователя концентрации кислорода основано на электрохимическом восстановлении кислорода, диффундирующего на его катод через селективнопропускающую мембрану (мембрана непроницаема для воды и растворенных веществ, но пропускает кислород, а также некоторое количество других газов).

Генерируемый при этом электрический ток пропорционален концентрации кислорода в анализируемой воде. Показания стрелки прибора соответствуют массовой концентрации кислорода в анализируемой воде.

Изменения растворимости кислорода при различных температурах и атмосферном давлении пересчитывается по таблицам. Некоторые приборы компенсируют изменения растворимости кислорода в зависимости от температуры и атмосферного давления автоматически.

Для измерения растворенного кислорода при определении БПК пригодны различные модификации БПК-тестеров и оксиметров, позволяющих воспроизводить метрологические характеристики, приведенные в табл. 2.

Выполнение измерений. Выполняя измерение следует руководствоваться инструкцией по эксплуатации прибора.

При использовании БПК-тестера для инкубирования проб исследуемой воды используются кислородные колбы с тефлоновыми прокладками в крышках и переливную вставку, входящие в комплект. Переливная вставка обеспечивает сбор переливающейся из колбы воды при измерениях растворенного

кислорода.

При использовании оксиметров любой марки требуется подобрать кислородные колбы с притертыми пробками, в горлышко которых свободно входит электрохимический датчик кислорода и чашки Петри, которые применяются как переливные подставки.

Кислородную колбу с исследуемой пробой открывают, одевают на нее переливную вставку (если она прикладывается к комплекту) или ставят колбу на чистую чашку Петри, опускают в колбу магнитный стержень в стеклянном корпусе, ставят чашку Петри с кислородной колбой на магнитную мешалку и обеспечивают скорость вращения стержня указанную в инструкции, но не менее 5 см/сек. Вставляют в горло колбы электрохимический датчик кислорода и через 3 минуты записывают показания прибора. Результаты выражаются в мг O_2/дм^3 с точностью до первого десятичного знака.

После того, как измерение кислорода произведено, датчик кислорода вынимают из кислородной колбы, снимают переливную вставку и из нее или из чашки Петри пипеткой отбирается перелившаяся в процессе измерения исследуемая вода и ею дополняется кислородная колба доверху без пузырей воздуха (если колбу нельзя наполнить доверху перелившейся исследуемой водой, то можно добавлять несколько капель стерильной дистиллированной воды), после чего колба закрывается крышкой и ставится в термостат для дальнейшей инкубации.

Повторное измерение концентрации кислорода в одной и той же колбе повышает достоверность измерений БПК$_n$ и позволяет уменьшить количество инкубируемых кислородных колб.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{ср} \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{ср}$. Значение δ приведено в таблице 1 и 2.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X_{ср} \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

$X_{ср}$ – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

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

Примечание. При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;

– способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВАНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

12.1. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

12.1.1. Этот вид контроля предназначен для выявления несоответствия условий выполнения текущих измерений требованиям МВИ.

Оперативный контроль измерительной процедуры применяется в случае получения сомнительных результатов КХА (например, при грубом несоответствии значений ХПК и БПК пробы), а также периодически для проверки разбавляющей воды, чистоты применяемых посуды и реактивов, микробной затравки и самого метода анализа.

12.1.2. Средствами оперативного контроля являются ГСО глюкозоглютаминовой кислоты или приготовленный раствор глюкозоглютаминовой кислоты.

Для приготовления раствора необходимо использовать обезвоженную D (+) глюкозу и L (-) глютаминовую кислоту, для чего эти вещества высушивают в сушильном шкафу при температуре 103 - 105°С в течение 1 часа. Затем 75 мг глюкозы и 75 мг глютаминовой кислоты растворяют в 0,3 дм^3 дистиллированной воды, перемешивают и доводят до 0,5 дм^3. Раствор не хранится.

12.1.3. При проведении оперативного контроля 5 см^3 глюкозоглютаминовой смеси доводят до 1 дм^3 разбавляющей водой (п. 7.5.1)$^{G)}$

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 $^{G)}$Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

и проводят определение $БПК_5$ в этой пробе в точном соответствии с прописью методики.

[*] **Результат измеренного $БПК_5$ умножается на коэффициент разбавления 100, т.к. анализируемая концентрация глюкозо-глютаминовой смеси составляет 150 мг/дм^3.** [*] Если результат анализа $БПК_5$ контрольной пробы составляет 205±25 мг/дм^3, считают условия выполнения измерений соответствующими требованиям МВИ.

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| C_{ср} - C \right|$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации БПК в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 9.3;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л,$$

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

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа 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 анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (2)$$

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

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

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР		«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE	
620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, каб. 224	Факс: (3432) 302-117 Телефон: (3432) 303-295 E-mail: post@uniim.ru	Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia	Fax: (3432) 302-117 Phone: (3432) 303-295 E-mail: post@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.02.042 / 2004
CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *биохимического потребления кислорода после n-дней инкубации (БПКполн.) в почвогрунтовых (грунтовых, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах* разработанная *ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва),* аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

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

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

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

Диапазон измерений, $мгO_2/дм^3$	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 0.5 до 5.0 вкл.	26	13	13
св. 5.0 до 100 вкл.	13	6	6
св. 100 до 300 вкл.	9	4	4

2.Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, $мгO_2/дм^3$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0.5 до 5.0 вкл.	36	36
св. 5.0 до 100 вкл.	17	17
св. 100 до 300 вкл.	11	11

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- 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).

Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства 02.02.2004

Зам. директора по научной работе

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, каб. 224
Факс: (3432) 502-117
Телефон: (3432) 502-295
E-mail: paneva@uniim.ru

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia
Fax: (3432) 502-117
Phone: (3432) 502-295
E-mail: paneva@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.02.049 / 2004
CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *биохимического потребления кислорода после n-дней инкубации (БПКполн.) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах амперометрическим методом с БПК-тестером*,
разработанная *ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва)*,
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

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

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

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

Диапазон измерений, $мгO_2/дм^3$	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 0.5 до 200 вкл.	14	4	5
св. 200	12	2	3

2.Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, $мгO_2/дм^3$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0.5 до 200 вкл.	11	14
св. 200	6	8

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- 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).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов получаемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства 02.02.2004 г.

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский

gost.e-ecolog.ru