ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.420-2006

БИОХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СКЛЯНОЧНЫМ МЕТОДОМ

Ростов-на-Дону
2006

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт»

2 РАЗРАБОТЧИКИ А.А.Назарова, канд. хим. наук, Ю.А. Андреев

3 СОГЛАСОВАН с Начальником УМЗА и ГУ «ЦКБ ГМП» Росгидромета

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 27 марта 2006 г.

5 АТТЕСТОВАН ГУ «Гидрохимический институт», свидетельство об аттестации N 73.24-2005 от 15.06. 2005 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ ЦКБ ГМП за номером РД 52.24.420-2006 от 30.03.2006 г.

Внесен в Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора за номером ФР. 1.31.2006.02517

7 ВЗАМЕН РД 52.24.420-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений биохимического потребления кислорода в водах скляночным методом».

Введение

Находящиеся в воде микроорганизмы в процессе своей жизнедеятельности используют растворенный в воде кислород для биохимического окисления органических соединений, в том числе загрязняющих веществ. Количество кислорода, израсходованное в определенный промежуток времени в процессе биохимического окисления органических веществ, содержащихся в анализируемой воде, называется биохимическим потреблением кислорода (далее - БПК). Этот показатель является некоторой условной мерой загрязнения вод органическими соединениями, в особенности достаточно легко подвергающимися биохимической деградации.

Скорость биодеградации органических загрязняющих веществ зависит от множества факторов. В среднем можно полагать, что при 20 °С за 5 сут окисляется около 70 % соединений, за 10 и 20 сут – соответственно 90 % и 99 %. Однако для практических целей полное окисление слишком длительно и его как правило не используют. При неполном окислении органических веществ для сопоставимости величин БПК его определение должно проводиться в некоторых стандартных условиях. В качестве таковых приняты следующие: продолжительность инкубации 5 сут, температура (20 ±1) °С, отсутствие доступа света и воздуха. Потребление кислорода, определенное при этих условиях называется пятисуточным биохимическим потреблением кислорода ($БПК_5$). Его находят как разность между содержанием кислорода в анализируемой пробе воды до и после инкубации.

При определении $БПК_5$ необходимо также соблюдать условия, при которых количество кислорода в пробе в течение инкубации соответствовало бы его потреблению. Это зависит от таких факторов, как степень разбавления проб с большим биохимическим потреблением кислорода, применение одной и той же разбавляющей воды и способ обработки пробы воды. Содержание кислорода в анализируемой исходной или разбавленной пробе должно оставаться в течение всего времени инкубации таким, чтобы были обеспечены хорошие условия для протекания аэробных биохимических процессов. Это будет соблюдено, если анализируемая проба или смесь пробы с разбавляющей водой перед определением будут содержать равновесную с воздухом концентрацию кислорода (около 9 мг/дм^3 при 20 °С), если минимальное потребление кислорода будет не менее 2 мг/дм^3, а оставшаяся спустя 5 сут концентрация кислорода – не менее 3 мг/дм^3.

Величина $БПК_5$ для водных объектов рыбохозяйственного назначения нормируется (не более 2 мг/дм^3 O_2).

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

БИОХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СКЛЯНОЧНЫМ МЕТОДОМ

Дата введения 2006-04-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) $БПК_5$ в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод скляночным методом при содержании органических веществ, эквивалентном потреблению кислорода в диапазоне от 1,0 до 11,0 мг/дм^3. При значении $БПК_5$ более 6,0 мг/дм^3 определение следует проводить при соответствующем разбавлении пробы.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ поверхностных вод суши и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

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

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.

3 Приписанные характеристики погрешности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измеряемых величин $БПК_5$ X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 1,0 до 11,0 включ.	0,1+0,021·X	0,2+0,03·X	0,3+0,06·X

При выполнении измерений в пробах с величиной $БПК_5$ свыше 11,0 мг/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения $БПК_5$ в разбавленной пробе; η – степень разбавления.

Предел обнаружения $БПК_5$ скляночным методом равен 0,5 мг/дм^3.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

4.1.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

4.1.2 Весы лабораторные обычного (IV) класса точности по ГОСТ 29329-92 с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 500 г.

4.1.3 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см^3 – 1 шт.
500 см^3 – 2 шт.

4.1.4 Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см^3 – 5 шт.
2 см^3 – 2 шт.
5 см^3 – 1 шт.

4.1.5 Пипетка с одной отметкой 2 класса точности исполнения 1,2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см^3 – 1 шт.

10 $см^3$ – 2 шт.
50 $см^3$ – 2 шт.

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

4.1.7 Цилиндры мерные, исполнения 1,3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 $см^3$ – 1 шт.
50 $см^3$ – 1 шт.
100 $см^3$ – 1 шт.
250 $см^3$ – 1 шт.
500 $см^3$ – 1 шт.
1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.8 Колбы конические исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 $см^3$ – 3 шт.

4.1.9 Колбы конические или плоскодонные Кн или П, исполнения 1, 2, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 1-2 $дм^3$ – 2 шт.

4.1.10 Стаканы химические, тип В, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ – 1 шт.
100 $см^3$ – 1 шт.
250 $см^3$ – 1 шт.
600 $см^3$ – 1 шт.
1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.11 Склянки с притертыми пробками (кислородные) для проб воды вместимостью 100-250 $см^3$ (или склянки БПК).

4.1.12 Элемент ЭП1 (трубка хлоркальциевая) по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

4.1.13 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

4.1.14 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 75 мм – 1 шт.

4.1.15 Колба с тубусом (Бунзена) исполнения 1,2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 0,25-0,5 $дм^3$ – 1 шт.

4.1.16 Воронка Бюхнера 1 или 2 по ГОСТ 9147-80

4.1.17 Термостат для проб, поддерживающий температуру (20±1) °С.

4.1.18 Насос вакуумный любого типа.

4.1.19 Палочка стеклянная

4.1.20 Флаконы с пробками стеклянные для хранения реактивов вместимостью 100 $см^3$, 100 $см^3$, 500 $см^3$.

4.1.21 Посуда стеклянная и полиэтиленовая для хранения проб и реактивов вместимостью 0,1; 0,25 и 1 $дм^3$.

4.1.22 Шпатель (стеклянная лопатка).

4.1.23 Кюветы фотографические или кристаллизатор.

4.1.24 Отрезок гибкой пластиковой трубки длиной 50-70 см (сифон).

4.1.25 Микрокомпрессор аквариумный.

4.1.26 Холодильник бытовой.

4.1.27 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.28 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

4.2.1 Марганец (II) хлористый 4-водный (хлорид марганца) по ГОСТ 612-75, ч.д.а. или марганец (II) сернокислый 5-водный (сульфат марганца) по ГОСТ 435-77, ч.д.а. (допустимо ч.).

4.2.2 Калий йодистый (йодид калия) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а. или натрий йодистый 2-водный (йодид натрия) по ГОСТ 8422-76, ч.д.а.

4.2.3 Калий двухромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч. или калий двухромовокислый, стандарт-титр с молярной концентрацией количества вещества эквивалента (КВЭ) 0,1 моль/$дм^3$ по ТУ 6-09-2540-72.

4.2.4 Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный по ГОСТ 27068-86, ч.д.а. или натрий серноватистокислый (тиосульфат), стандарт-титр с молярной концентрацией КВЭ 0,1 моль/$дм^3$ по ТУ 6-09-2540-72.

4.2.5 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а., или калия гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363-80, ч.д.а.

4.2.6 Натрий углекислый безводный (карбонат натрия) по ГОСТ 83-79, ч.д.а.

4.2.7 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а., или кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

4.2.8 Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, ч.д.а.

4.2.9 Железо (III), хлорид (хлорид железа) 6-водный гексагидрат по ГОСТ 4147-74, ч.д.а.

4.2.10 Калий фосфорнокислый однозамещенный (дигидрофосфат калия) по ГОСТ 4198-75, ч.д.а.

4.2.11 Калий фосфорнокислый двузамещенный (гидрофосфат калия) 3-водный по ГОСТ 2493-75, ч.д.а.

4.2.12 Натрий фосфорнокислый двузамещенный (гидрофосфат натрия) по ГОСТ 11773-76 или натрий фосфорнокислый двузамещенный (гидрофосфат натрия), 12-водный по ГОСТ 4172-76 , ч.д.а.

4.2.13 Хлорид кальция, гексагидрат по ТУ 6-09-4578-81, ч.д.а.

4.2.14 Магний сернокислый (сульфат магния) 7-водный по ГОСТ 4523-77, ч.д.а.

4.2.15 Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

4.2.16 Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, ч.д.а.

4.2.17 Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87.

4.2.18 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72, свежепрокипяченная и охлажденная в закрытой склянке до комнатной температуры.

4.2.19 Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-77.

4.2.20 Фильтры обеззоленные "белая лента" и "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Определение основано на измерении массовой концентрации растворенного кислорода скляночным методом путем йодометрического титрования в первоначальной или разбавленной пробе воды до и после ее инкубации в течение 5 сут. при стандартных условиях (20 °С, отсутствие доступа воздуха и света).

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений $БПК_5$ в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессионального образования, но имеющие стаж работы в лаборатории не менее года и освоившие методику.

8 Условия выполнения измерений

7.1 При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±5) °С ;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Определяемое значение $БПК_5$ в значительной степени зависит от особенностей химических и биохимических процессов, протекающих в пробе в промежутке времени между ее отбором и началом анализа. Пробы для определения $БПК_5$ консервировать не допускается. Поэтому пробу необходимо обрабатывать сразу же после отбора, как описано в разделе 11. Если это невозможно, то отбирают пробу воды в посуду темного стекла, заполняя склянку под горло и хранят при температуре не выше 4 °С не более 4 ч.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор хлорида (сульфата) марганца

Растворяют 210 г хлорида марганца ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) или 260 г сульфата марганца ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$) или 290 г сульфата марганца ($MnSO_4 \cdot 7H_2O$) в 300-350 $см^3$ дистиллированной воды, фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и доливают дистиллированной водой до метки на колбе. Хранят в плотно закрытой склянке.

10.1.2 Щелочной раствор йодида калия (или натрия)

Растворяют 15 г йодида калия или 18 г йодида натрия ($NaI \cdot H_2O$) в 20 $см^3$, а 50 г гидроксида натрия – в 50 $см^3$ дистиллированной воды.

Полученные растворы смешивают в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем дистиллированной водой до метки на колбе. При наличии мути раствор фильтруют. Хранят в склянке из темного стекла с плотной резиновой пробкой.

10.1.3 Раствор соляной кислоты 2:1 (по объему)

К 170 $см^3$ дистиллированной воды 340 $см^3$ концентрированной соляной кислоты добавляют.

Вместо раствора соляной кислоты 2:1 (по объему) во всех случаях можно использовать раствор серной кислоты 1:4 (по объему). Для его приготовления 100 $см^3$ концентрированной серной кислоты добавляют к 400 $см^3$ дистиллированной воды.

ВНИМАНИЕ! СЕРНУЮ КИСЛОТУ ОТМЕРИВАЮТ СУХИМ ЦИЛИНДРОМ И ОСТОРОЖНО ПРИЛИВАЮТ К ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЕ НЕБОЛЬШИМИ ПОРЦИЯМИ ПРИ ПЕРЕМЕШИВАНИИ (В ТЕРМОСТОЙКОМ СТАКАНЕ).

Проверку чистоты растворов хлорида марганца, йодида калия (или натрия), соляной (или серной) кислоты и их очистку осуществляют, как описано в 10.2.

10.1.4 Раствор крахмала, 0,5 %-ный

Взбалтывают 0,5 г крахмала с 15-20 $см^3$ дистиллированной воды.

Суспензию постепенно приливают к 80-85 $см^3$ кипящей дистиллированной воды и кипятят еще 2-3 мин. После охлаждения раствора его консервируют добавлением 2-3 капель хлороформа или нескольких кристалликов салициловой кислоты.

Раствор используют до помутнения.

10.1.5 Раствор дихромата калия с молярной концентрацией количества вещества эквивалента (КВЭ) 0,0200 моль/$дм^3$

При использовании стандарт-титра (см. 4.2.3) последний переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки. Затем пипеткой с одной отметкой отбирают 50 $см^3$ полученного раствора, переносят его в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и доводят объем дистиллированной водой до метки.

При отсутствии стандарт-титра для приготовления стандартного раствора взвешивают 0,4904 г дихромата калия, предварительно высушен-

ного в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 1-2 ч, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки на колбе. Хранят в склянке с притертой пробкой в темном месте не более 6 мес.

10.1.6 Раствор тиосульфата натрия с молярной концентрацией КВЭ 0,02 $моль/дм^3$

При использовании стандарт-титра (см.4.2.4) последний переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки. Затем пипеткой с одной отметкой отбирают 50 $см^3$ полученного раствора, переносят его в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Для приготовления стандартного раствора из навески при отсутствии стандарт-титра 2,5 г тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) переносят 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 не менее 5 сут. Хранят в склянке из темного стекла, закрытой пробкой с вставленными в нее сифоном с бюреткой и хлоркальциевой трубкой, заполненной гранулированным гидроксидом калия или гидроксидом натрия.

Точную концентрацию стандартного раствора тиосульфата натрия определяют, как описано в 10.4 не реже 1 раза в неделю. Результаты проверки заносят в специальный журнал.

10.1.7 Фосфатный буферный раствор с pH 7,2

Растворяют в дистиллированной воде 4,25 г дигидрофосфата калия (KH_2PO_4), 14,25 г гидрофосфата калия ($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$), 8,85 г гидрофосфата натрия (Na_2HPO_4) или 22,3 г гидрофосфата натрия ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) и 0,85 г хлорида аммония (NH_4Cl) в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$, доводят объем до метки и перемешивают.

10.1.8 Раствор сульфата магния, 1,1 %-ный

В 500 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 11,25 г сульфата магния ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

10.1.9 Раствор хлорида кальция, 2,7 %-ный

В 500 см^3 дистиллированной воды растворяют 28,2 г хлорида кальция ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) (или 13,8 г $CaCl_2$).

10.1.10 Раствор хлорида железа, 0,015 %-ный

В 500 см^3 дистиллированной воды растворяют 0,13 г хлорида железа ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$).

10.1.11 Вода для разбавления проб

Разбавляющую воду готовят в день применения из дистиллированной воды с температурой 20 °С, добавляя фосфатный буферный раствор, растворы сульфата магния, хлорида кальция и хлорида железа (см.10.1.7-10.1.10) из расчета по 1 см^3 на 1 дм^3.

Затем насыщают воду кислородом воздуха интенсивным встряхиванием, после чего

оставляют на 3-5 мин (до исчезновения мелких пузырьков воздуха) для установления равновесия.

Все растворы, необходимые для приготовления разбавляющей воды, хранят до появления в них осадка или до повышения значения БПК разбавляющей воды более 0,5 мг/дм^3 (см. 11.3).

10.1.12 Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм^3

К 92 см^3 дистиллированной воды добавляют 8,5 см^3 концентрированной соляной кислоты и перемешивают.

10.1.13 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм^3

В 100 см^3 дистиллированной воды растворяют 4 г гидроксида натрия. Хранят в полиэтиленовой посуде.

10.2 Проверка чистоты и очистка используемых реактивов и растворов

10.2.1 Йодид калия (натрия)

Для проверки чистоты 1 г йодида калия растворяют в 100 см^3 свежепрокипяченной и охлажденной до комнатной температуры дистиллированной воды, приливают 10 см^3 раствора соляной кислоты, проверенной на чистоту, и 1 см^3 раствора крахмала.

Если в течение 5 мин голубая окраска не появляется, реактив приго-

ден для использования. В противном случае йодид калия должен быть очищен от свободного йода.

Для этого 30-40 г йодида калия помещают в воронку Бюхнера и промывают при перемешивании охлажденным до 3-5 °С этиловым спиртом до появления бесцветной порции последнего. Промытый йодид калия сушат в темноте между листами фильтровальной бумаги в течение суток. Хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла.

Проверку чистоты и очистку йодида натрия проводят аналогичным образом.

10.2.2 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, 5 $см^3$ раствора соляной кислоты, проверенных на чистоту, и 1 $см^3$ раствора крахмала.

Отсутствие через 10 мин синей окраски указывает на чистоту реактива. В противном случае для очистки раствора на каждые 100 $см^3$ его добавляют около 1 г безводного карбоната натрия, хорошо перемешивают, отстаивают в течение суток, а затем фильтруют через бумажный фильтр "синяя лента".

10.2.3 Раствор кислоты (соляной или серной)

К 50 $см^3$ дистиллированной воды добавляют 1 $см^3$ раствора крахмала, 1 г проверенного на чистоту йодида калия и 10 $см^3$ раствора соляной кислоты.

Если в течение 5 мин не появится синяя окраска, кислота может быть использована в анализе, в противном случае следует заменить исходный реактив.

10.3 Установление точной вместимости кислородных склянок

Чтобы установить вместимость склянки для определения кислорода, ее тщательно моют, высушивают (снаружи и изнутри) и взвешивают вместе с пробкой с точностью до 0,01 г. Предварительно склянки выдерживают в комнате для взвешивания не менее 30 мин.

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. Дистиллированную воду также выдерживают в комнате для взвешивания не менее 30 мин и измеряют ее температуру.

По разности двух взвешиваний рассчитывают массу воды в склянке, которую для перевода в объем следует разделить на коэффициент, равный 0,998 при температуре воды 15 °С, 0,997 – при 20 °С и 0,996 – при 25 °С.

10.4 Определение точной концентрации раствора тиосульфата натрия

В колбу для титрования вносят 80-90 см^3 дистиллированной воды, 10 см^3 раствора дихромата калия, 0,0200 моль/дм^3 КВЭ, добавляют 1 г сухого йодида калия и 10 см^3 раствора соляной кислоты. Раствор перемешивают, выдерживают 5 мин в темном месте и титруют раствором тиосульфата натрия до светло-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 см^3 раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Повторяют титрование и, если расхождение между значениями объемов титранта не более 0,05 см^3, за результат принимают их среднее.

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

Точную молярную концентрацию КВЭ тиосульфата натрия в растворе рассчитывают по формуле

$$C_m = \frac{C_д \cdot V_д}{V_m}, \qquad (2)$$

где C_m – молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3 КВЭ;

$C_д$ – молярная концентрация раствора дихромата калия, моль/дм^3 КВЭ;

V_m – объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см^3;

$V_д$ – объём раствора дихромата калия, взятый для титрования, см^3.

11 Выполнение измерений

11.1 Заполнение и инкубация склянок

Если проба не содержит визуально заметного количества взвешенных веществ, 1,0-1,4 дм^3 ее помещают в достаточно большую (2 дм^3) колбу, устанавливают pH в пределах 6-8 по универсальной индикаторной бумаге добавлением раствора соляной кислоты или гидроксида натрия 1 моль/дм^3. Доводят температуру пробы до (20±1) °С, нагревая (при помощи водяной бани) или охлаждая ее (под струей водопроводной воды). Затем энергично взбалтывают пробу не менее 10 мин, чтобы насытить ее кислородом. Насыщение пробы кислородом можно также осуществить, пропуская через нее воздух с помощью аквариумного микрокомпрессора. После завершения процедуры насыщения пробу следует оставить на 3-5 мин для удаления избытка воздуха (до отсутствия поднимающихся к поверхности мелких пузырьков).

Если проба содержит грубую взвесь, ее наливают в склянку (лучше, цилиндр) вместимостью не менее 1 дм^3 и отстаивают 0,5-1 ч. После отстаивания отбирают сифоном осветлившийся средний слой воды в колбу для насыщения кислородом. Если пробу отстаиванием в течение часа осветлить не удается, ее фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». Всегда в результатах анализа следует указывать принятый способ предварительной обработки воды.

Подготовленную пробу наливают в 3 сухие кислородные склянки, заполняя их до края так, чтобы внутри склянки не образовывалось пузырьков. В одной из 3-х склянок сразу же фиксируют и определяют концентрацию растворенного кислорода (см. 11.2). Время между аэрацией пробы и фиксированием кислорода при определении его концентрации не должно быть более 15 мин.

Две другие склянки закрывают, помещают пробками вниз в наполненную дистиллированной водой фотографическую кювету или кристаллизатор (гидрозатвор) и устанавливают в термостат. При использовании склянок БПК колпачок заполняется той же пробой. Склянки выдерживают при отсутствии доступа света в термостате при (20±1) °С в

течение 5 сут. По истечении этого срока в инкубированных склянках определяют концентрацию неизрасходованного растворенного кислорода (см. 11.2).

11.2 Определение растворенного кислорода

Сразу же после заполнения склянки (или после инкубации) фиксируют растворенный кислород, для чего в склянку с пробой воды вводят отдельными пипетками 1 $см^3$ (при вместимости склянки до 150 $см^3$) или 2 $см^3$ (при вместимости более 150 $см^3$) раствора хлорида (сульфата) марганца и 1 $см^3$ или 2 $см^3$ щелочного раствора йодида калия (при вместимости склянки до 150 $см^3$ и более 150 $см^3$ соответственно).

Пипетку погружают каждый раз до половины склянки и поднимают вверх по мере истечения реактива из нее. Затем быстро закрывают склянку стеклянной пробкой таким образом, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха, и содержимое тщательно перемешивают 15-20-кратным переворачиванием склянки до равномерного распределения осадка в воде по всему объему склянки. Склянки с зафиксированным в них кислородом помещают в темное место для отстаивания (на время не менее 10 мин и не более 24 ч).

После того, как опустившийся на дно осадок будет занимать менее половины высоты склянки, к пробе приливают 5 или 10 $см^3$ (в зависимости от вместимости склянки) раствора соляной кислоты, погружая при этом пипетку до дна склянки к осадку (не взмучивать) и медленно поднимая ее вверх по мере опорожнения. Вытеснение из склянки части прозрачной жидкости для анализа значения не имеет.

Склянку закрывают пробкой, и содержимое тщательно перемешивают. После полного растворения бурого осадка пипеткой с одной отметкой отбирают 50 $см^3$ раствора, предварительно ополаскивая пипетку этим же раствором, переносят его в колбу для титрования и титруют раствором тиосульфата натрия из бюретки вместимостью 10 $см^3$ до тех пор, пока он не станет светло-желтым. Затем прибавляют 1 $см^3$ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

В склянках после инкубации, повторяют определение растворенного кислорода, отбирая аликвоту из второй (следующей) склянки.

11.3 Разбавление проб

Если предполагается, что значение $БПК_5$ будет больше 5 мг/дм^3, то растворенного кислорода может не хватить для окисления органического вещества пробы. В этом случае исходную пробу разбавляют. Для разбавления используют воду, подготовленную в соответствии с 10.1.11.

В зависимости от предполагаемого значения $БПК_5$ при разбавлении для выбора объема пробы анализируемой воды руководствуются таблицей 2.

Таблица 2 - Рекомендуемое разбавление проб анализируемой воды при определении $БПК_5$

Предполагаемое значение $БПК_5$, мг/дм^3	Объем пробы воды в 1 дм^3 смеси, см^3	Степень разбавления
5-12	500	2
10-30	200	5
20-60	100	10
40-120	50	20

Для ориентировочной оценки степени разбавления пробы можно использовать значение перманганатной окисляемости, бихроматной окисляемости (ХПК), органолептические (характер и интенсивность запаха пробы) или визуальные показатели (наличие, а также возможный состав взвешенного вещества).

Если значение $БПК_5$ совершенно неизвестно, следует делать несколько последовательных разбавлений, например 1:1, 1:4, 1:9, то есть в 2, 5, 10 раз, соответственно.

Разбавление пробы следует проводить в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 и доливать до метки разбавляющей водой. Точный объем пробы отмеривают пипеткой (до 50 см^3) или цилиндром (более 50 см^3).

Затем поступают в соответствии с 11.1

Подготовленные при разбавлении пробы должны иметь температуру (20±1) °С и значение pH 6-8.

Если при определении $БПК_5$ проводили разбавление проб, следует одновременно заполнить 4 кислородные склянки водой для разбавления проб (см.10.1.11). В двух из них сразу же определяют концентрацию растворенного кислорода, а две другие помещают в термостат вместе с партией анализируемых проб и определяют в них концентрацию растворенного кислорода после инкубации. Разница средней концентрации кислорода в исходных и инкубированных пробах разбавляющей воды не должна превышать 0,5 мг/дм^3.

Полученную поправку учитывают при расчете значения $БПК_5$ (см. 12.2). При более высоком значении $БПК_5$ разбавляющей воды результаты определения будут недостоверны, и следует заменить воду для разбавления более чистой, повторить отбор проб и определение $БПК_5$.

11.4 Подготовка проб при наличии в воде активного хлора

К пробам, подвергавшимся обработке хлором или хлорной известью и содержащим активный хлор, перед началом определения $БПК_5$ добавляют необходимый для его полного восстановления объем раствора тиосульфата натрия, который определяют следующим образом.

В колбу для титрования вносят 100 см^3 анализируемой воды, 1 г сухого йодида калия, 10 см^3 раствора соляной кислоты, тщательно перемешивают и титруют раствором тиосульфата натрия до светло-желтого цвета, а затем после добавления 1 см^3 раствора крахмала - до полного обесцвечивания.

Далее к аликвоте анализируемой воды добавляют пропорциональный объем раствора тиосульфата натрия, который не был законсервирован хлороформом.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию растворённого в воде кислорода X, мг/дм^3, находят по формуле

$$X = \frac{M \cdot C_m \cdot V_m \cdot V \cdot 1000}{50 \cdot (V - V_1)}, \qquad (3)$$

где M – молярная масса КВЭ кислорода, равная 8 мг/ммоль.

C_m – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3 КВЭ;

V_m – объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см^3;

V – вместимость кислородной склянки, см^3.

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

12.2 БПК$_5$, мг/дм^3, для неразбавленных проб (или биохимическое потребление кислорода разбавляющей воды (БПК$_5^P$), мг/дм^3,) находят по формуле

$$\mathbf{БПК_5 = X_н - X_к \text{ или } БПК_5^P = X_н - X_к}, \qquad (4)$$

где $X_н$ – массовая концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды (или разбавляющей воды) до инкубации, мг/дм^3;

$X_к$ – массовая концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды (или разбавляющей воды) после 5 сут инкубации, мг/дм^3;

12.3 Биохимическое потребление кислорода БПК$_5$, мг/дм^3, для подвергавшихся разбавлению проб находят по формуле

$$\mathbf{БПК_5 = (X_н - X_к) \cdot P - БПК_5^P\ (P - 1)}, \qquad (5)$$

где $X_н$ – концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды до инкубации, мг/дм^3;

$X_к$ – концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды после 5 сут инкубации, мг/ дм^3;

$БПК_5^P$ – биохимическое потребление кислорода в пробах разбавляющей воды, мг/дм^3;

P – степень разбавления пробы, равная 1000/V, где V – объем анализируемой воды в 1 дм^3 смеси после разбавления пробы.

12.4 За результат $БПК_5$ принимают среднее арифметическое результатов измерения в двух склянках $\bar{X}$, мг/дм^3, подвергавшихся инкубации, если расхождение между ними не превышает величины предела повторяемости. В противном случае проводят повторное титрование аликвоты пробы, как описано в 11.2. Если и в этом случае расхождение превышает допустимое, результат определения признают недостоверным.

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

$$\bar{X} \pm \Delta \ (P = 0{,}95), \qquad (6)$$

где Δ – границы характеристик погрешности измерения для данной величины $БПК_5$, мг/дм^3 (таблица 1).

12.5 Допустимо представлять результат в виде:

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

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

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.

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

12.6 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений методики в лаборатории предусматривает:

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

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют измерение в соответствии с разделом 11.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \qquad (8)$$

где X_1, X_2 – результаты контрольных измерений величины БПК, мг/дм^3.

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

$$r_п = 2{,}77\ \sigma_r , \qquad (9)$$

где σ_r - показатель повторяемости, мг/дм^3 (таблица 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п . \qquad (10)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (10), полученные результаты бракуются и поступают в соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

14 Проверка приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение R рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R . \qquad (11)$$

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или МИ 2881.

Примечание – Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863)222-44-70
Телефон (863)222-66-68
E-mail gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 74.24-2005
об аттестации МВИ

Методика выполнения измерений *биохимического потребления кислорода в водах скляночным методом.*
разработанная ГУ *«Гидрохимический институт» (ГУ ГХИ)*
и регламентированная *РД 52.24.420-2006*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения анализа*

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

1 Диапазон измеряемых концентраций, значения показателей точности и ее составляющих при доверительной вероятности P=0,95

Значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Диапазон измеряемых величин $БПК_5$ X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
от 1,0 до 11,0 включ.	0,1+0,021·X	0,2+0,03·X	0,3+0,06 X

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

Диапазон измеряемых величин $БПК_5$ X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности P=0,95), R, мг/дм^3
от 1,0 до 11,0 включ.	0,3+0,058 X	0,5+0,08 X

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.420-2006.

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

Дата выдачи свидетельства 15 июня 2005 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru