МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Министра
_____В.Ф.Костин
03____1995г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХИМИЧЕСКИ ПОТРЕБЛЯЕМОГО КИСЛОРОДА В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД БИХРОМАТНО-ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

ПНД Ф 14.1:2.19-95.

Москва 1995г.

gost.e-ecolog.ru

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика предназначена для выполнения измерений массовой концентрации кислорода, потребляемого при химическом окислении (ХПК), в природных и сточных водах.

Диапазон измерений составляет от 30 до 1500 мг/дм3. При более высоких значениях массовой концентрации ХПК пробу необходимо разбавлять.

ПДК на ХПК составляет 30 мг/дм3.

Определению мешает присутствие хлорид-ионов. Массовая концентрация хлорид-ионов в пробе не должна превышать 500 мг/дм3.

2. НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика количественного химического анализа обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, которая с доверительной вероятностью 0,95 не превышает значений, указанных в таблице.

Таблица

Значения характеристики погрешности методики выполнения измерений и нормативов оперативного контроля (в мг/дм3)

Интервал концентраций мг/дм3	Δ	d2	D2	K
Свыше 30 до 35	9	9	11	9
свыше 35 до 60	11	10	12	11
свыше 60 до 80	13	10	13	13
свыше 80 до 100	16	10	14	16
свыше 100 до 150	22	11	15	22
свыше 150 до 300	40	14	20	40
свыше 300 до 500	60	17	26	60
свыше 500 до 700	80	19	31	80
свыше 700 до 1000	100	22	37	100
свыше 1000 до 1500	130	25	44	130

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ И ЕГО СУЩНОСТЬ

Метод измерения ХПК основан на окислении органических веществ, присутствующих в природных и сточных водах, калием двухромовокислым в кислой среде при кипячении. Бихроматная окисляемость водной среды измеряется потенциометрически.

Мешающее влияние хлорид-ионов устраняется добавлением ртути (П) сернокислой.

4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

4.1. Автоматизированный измеритель ХПК, модель Ш-05, или другая.

4.2. Весы аналитические 2класса точности ГОСТ 24104.
с погрешностью измерения не более 0,0002 г.

4.3. Термометр ртутный с диапазоном измерений 50-150 С по

ГОСТ 215.

4.4. Ареометр с диапазоном измерений плотности 1,720-1,780 г/см3 по ГОСТ 1300.

4.5. Пипетки 4-2-1, 4-2-2, 4-2-5, 6-2-10 по ГОСТ 20292.

4.6. Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770.

4.7. Цилиндры 1-10, 1-25, 1-50, 1-1000 по ГОСТ 1770.

5. ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАТЕРИАЛЫ

5.1. Колбы конические плоскодонные по ГОСТ 25336.

5.2. Воронки стеклянные лабораторные по ГОСТ 19908.

5.3. Стаканы стеклянные лабораторные вместимостью 50 и 500 см3 по ГОСТ 25336.

5.4. Флаконы стеклянные с притертыми пробками вместимостью 300 см3, 500 см3 и 1000 см3 для отбора проб воды и хранения растворов.

5.5. Флаконы стеклянные с притертыми пробками из темного стекла вместимостью 500 см3 для хранения растворов.

5.6. Мешалка магнитная ММ-5.

5.7. Бумага фильтровальная.

6. РЕАКТИВЫ

6.1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

6.2. Кислота серная концентрированная по ГОСТ 4204.

6.3. Кислота щавелевая 2-водная по ТУ 6-09-1519.

6.4. Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220.

6.5. Марганец (II) сернокислый 5-водный по ГОСТ 435.

6.6. Серебро сернокислое по ТУ 6-09-02-426-87.

6.7. Церий (IV) сернокислый 4-водный по ТУ 6-09-03-380-74.

Все реактивы должны быть квалификации о.с.ч. или х.ч.

7. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

7.1. По степени воздействия на организм вредные вещества относятся к 1 и 2 классам опасности по ГОСТ 12.1.007-76.

7.2. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1-007-76.

7.3. Исполнители должны быть проинструктированы о мерах предосторожности при работе с конкретными вредными веществами и их соединениями.

8. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Анализ по данной методике может проводить специалист-аналитик, имеющий опыт работы с ионселективными электродами и изучивший инструкцию по эксплуатации автоматизированного измерителя ХПК.

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Отбор и хранение проб.

Пробы воды объемом не менее 250 см3 отбирают в стеклянные флаконы, предварительно ополоснув их анализируемой водой. Отбираемая для анализа вода должна перетекать через край флакона, чтобы там не остались пузырьки воздуха. Для отбора представительной пробы воды необходимо учитывать характеристику источника отбора, и в зависимости от этого отбор пробы может быть разбит во времени и увеличен в объеме.

Анализ выполняется в день отбора пробы воды или, если это невозможно, пробу консервируют добавлением 1 см3 концентрированной серной кислоты на 1 дм3 и хранят при 3-4 С° не более суток.

Для одного анализа отбирают по 3 параллельных пробы воды (одна резервная).

9.2. Приготовление растворов, необходимых для выполнения измерений.

9.2.1. Приготовление раствора серной кислоты концентрации 14,5 моль/дм3.

К 160 см3 дистиллированной воды порциями при перемешивании добавляют 840 см3 концентрированной серной кислоты. Раствор перемешивают и охлаждают до комнатной температуры.

Определение концентрации производят по результатам измерения плотности (d=1,745 г/см3 при t=20°С). Если концентрацию устанавливают при других температурах, то вводят температурную поправку. В термостойкую колбу вместимостью 1000 см3 вносят 34,5 см3 данного раствора для последующего приготовления раствора Б.

9.2.2. Приготовление раствора серной кислоты концентрации 7,5 моль/дм3.

В мерную колбу вместимостью 50 см3 помещают 26 см3 раствора серной кислоты концентрации 14,5 моль/дм3 и доводят водой до метки.

9.2.3. Приготовление раствора А.

Измерив с помощью цилиндра объем оставшегося раствора серной кислоты концентрации 14,5 моль/дм3, вносят навеску сернокислого серебра из расчета 0,1 г на 100 см3 раствора.

Перемешивают до полного растворения соли.

9.2.4. Приготовление раствора Б.

В колбу, содержащую 34,5 см3 раствора серной кислоты концентрации 14,5 моль/дм3, вносят:

- **465,5 см3 дистиллированной воды,**
- **80,8 г церия (IV) сернокислого 4-водного,**
- **3,42 г калия двухромовокислого,**
- **0,70 г марганца (II) сернокислого 5-водного**
- **1,36 г щавелевой кислоты 2-водной.**

Смесь интенсивно перемешивают в течение 20 минут с помощью магнитной мешалки (до частичного растворения солей). Нагревают до температуры 70-80°С и вновь перемешивают до полного растворения кристаллов.

9.2.5. Приготовление раствора щавелевой кислоты.

В мерную колбу вместимостью 50 см3 вносят 1,576 г щавелевой кислоты. Доводят до метки раствором серной кислоты концентрации 7,5 моль/дм3. Раствор хранят до появления осадка.

9.2.6. Приготовление контрольного раствора с массовой концентрацией ХПК 200 мг/дм3.

В мерную колбу вместимостью 1 дм3 помещают 0,376 г винной кислоты, растворяют, объем доводят до метки водой.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. Градуирование прибора.

Градуирование прибора проводят по раствору щавелевой кислоты, приготовленной в соответствии с п.9.2.5.

Температура кипения реакционной смеси 126±1° С.

10.2. Вариант 1. В пробе отсутствуют хлорид-ионы.

В измерительную ячейку вносят 10 см3 анализируемой пробы воды, 20 см3 раствора А, 10 см3 раствора Б. Включают магнитную мешалку и перемешивают раствор. Подсоединяют обратный холодильник. При достижении установившегося значения потенциала фиксируют значение ХПК в мг/дм3.

10.3. Вариант 2. В пробе присутствуют хлорид-ионы.

В измерительную ячейку вносят ртуть (II) сернокислую в таком количестве, чтобы на каждый миллиграмм хлорид-ионов приходилось 22,2 мг ртути сернокислой.

При этом последовательность введения реагентов - следующая: ртуть (II) сернокислая, анализируемая проба воды, раствор А, после интенсивного перемешивания - раствор Б.

11. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, которое рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{C1 + C2}{2}$$

где C1, C2 - значения массовых концентраций двух параллельных определений.

12. ОПЕРАТИВНЫЙ КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МВИ

12.1. Оперативный контроль сходимости параллельных определений. Результат анализа представляет собой среднее арифметическое результатов 2-х параллельных определений.

Расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать величину допускаемого расхождения d_2, указанного в таблице.

При превышении норматива оперативного контроля сходимости анализ повторяют.

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

12.2. Оперативный контроль воспроизводимости результатов анализа.

Расхождение между двумя независимыми результатами анализа одной и той же пробы не должно превышать величину допускаемого расхождения $Д_1$, указанного в таблице.

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости анализ повторяют. При повторном превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля воспроизводимости.

12.3. Оперативный контроль погрешности результатов анализа.

Оперативный контроль погрешности результатов измерений проводят на основе результатов анализа контрольных проб, аттестованных на значении массовой концентрации ХПК.

Измерение массовой концентрации ХПК в контрольной пробе выполняют в одной серии с измерениями рабочих проб или за период, в течение которого условия проведения измерений допустимо считать постоянными. Контрольную пробу анализируют в точном соответствии с прописью методики.

Результат контроля признают удовлетворительным, если выполняется следующее условие:

$$/X - X_{ат}/ \leq K,$$

где $X_{ат}$ - аттестованное значение массовой концентрации ХПК в контрольной пробе;

X - результат измерений массовой концентрации ХПК в этой пробе;

K - норматив оперативного контроля погрешности.

Значения норматива оперативного контроля погрешности приведены в таблице. При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля погрешности и устраняют их.

13. ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТА АНАЛИЗА

Результат количественного анализа представляют в виде:

$$X + \Delta \quad мг/дм^3$$

где Δ – абсолютное значение погрешности.

gost.e-ecolog.ru