РД 52.24.419-2005

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ИОДОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт»

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук, А.А. Назарова, канд. хим. наук

3 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 15.06.2005 г.

4 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано ГУ «Гидрохимический институт» 30.12.2004 г. N 73.24-2004

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ ЦКБ ГМП за номером РД 52.24.419-2005 от 30.06.2005 г.

6 ВЗАМЕН РД 52.24.419-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации растворенного кислорода в водах титриметрическим методом»

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова

Введение

Кислородный режим в значительной степени определяет химико-биологическое состояние водных объектов и оказывает глубокое влияние на жизнь водоема.

Источниками поступления кислорода в поверхностные воды являются абсорбция его из атмосферы и продуцирование в результате фотосинтетической деятельности водных организмов. Кислород также поступает в водные объекты с дождевыми и снеговыми водами.

Потребление кислорода обусловлено химическими и биохимическими процессами окисления органических и некоторых неорганических веществ, а также дыханием водных организмов.

Растворенный в воде кислород находится в виде молекул O_2. Растворимость его зависит от температуры, давления и минерализации. Растворимость кислорода при нормальном давлении называется нормальной концентрацией.

Насыщение воды кислородом, соответствующее нормальной концентрации принимается равным 100 %. Растворимость кислорода возрастает с уменьшением температуры и минерализации и увеличением давления. Равновесная концентрация растворенного кислорода (мг/дм^3) в зависимости от температуры воды приведена в приложении А.

В поверхностных водах концентрация растворенного кислорода может колебаться от 0 до 15 мг/дм^3 и подвержена значительным сезонным и суточным колебаниям. В евтрофированных и сильно загрязнённых органическими соединениями водных объектах, а также в конце длительного подледного периода может иметь место значительный дефицит кислорода. Уменьшение концентрации растворённого кислорода до 2 мг/дм^3 вызывает массовую гибель рыб и других гидробионтов. ПДК растворенного кислорода для водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет в зимний период 4 мг/дм^3, в летний – 6 мг/дм^3.

Определение кислорода в водах включено во все программы наблюдения и контроля состояния водных объектов.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ИОДОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения 2005-07-01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - методика) массовой концентрации растворенного кислорода в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод в диапазоне от 1,0 до 15,0 мг/дм^3 иодометрическим методом.

2 Характеристики погрешности измерения

2.1 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 измерений массовой концентрации растворенного кислорода 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 3,0 включ.	0,03·X	0,05·X	0,10·X
Св. 3,0 до 15,0 включ	0,01·X	0,016·X	0,032·X

Предел обнаружения кислорода иодометрическим методом составляет 0,2 мг/дм^3.

2.2 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.

3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

3.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства

3.1.1 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104-2001.

3.1.2. Весы технические лабораторные 4 класса точности по ГОСТ 24104-2001 с пределом взвешивания 200 г, 500 г.

3.1.3 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью:
100 см^3 - 1шт.
500 см^3 - 2 шт.

3.1.4 Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью:
1 см^3 - 8 шт.
2 см^3 - 4 шт.
5 см^3 - 2 шт.
10 см^3 -1 шт.

3.1.5 Пипетка с одной отметкой не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29169-91 вместимостью:
5 см^3 - 1 шт.
10 см^3 - 2 шт.
50 см^3 - 3 шт.
100 см^3 - 2 шт.

3.1.6 Бюретки не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29251-91 вместимостью:
10 см^3 - 1 шт.
25 см^3 - 1 шт.

3.1.7 Микробюретка не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29251-91 вместимостью:
2 см^3 - 1 шт.

3.1.8 Цилиндры мерные 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.

3.1.9 Колбы конические по ГОСТ 25336-82 вместимостью:

250 $см^3$ - 3 шт.

3.1.10 Стаканы химические по ГОСТ 25336-82 вместимостью:

50 $см^3$ - 1 шт.
100 $см^3$ - 2 шт.
250 $см^3$ - 2 шт.
500 $см^3$ - 1 шт.
1 $дм^3$ - 1 шт.

3.1.11 Трубка хлоркальциевая по ГОСТ 25336-82 - 1 шт.

3.1.12 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 - 2 шт

3.1.13 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 7-10 см - 1 шт.

3.1.14 Колба с тубусом (Бунзена) по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 0,25- 0,5 $дм^3$ - 1 шт.

3.1.15 Воронка Бюхнера N 1 или 2 по ГОСТ 9147-80 - 1 шт.

3.1.16 Склянки калиброванные с притертыми пробками (кислородные) для проб воды вместимостью 100-200 $см^3$, 500–1000 $см^3$.

3.1.17 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

3.1.18 Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.

3.1.19 Насос вакуумный любого типа.

3.1.20 Палочка стеклянная

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

3.1.22 Шпатель (стеклянная лопатка)

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 3.1.

3.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы

3.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы

3.2.1 Марганец(II) хлористый 4-водный (хлорид марганца) по ГОСТ 612-75, ч.д.а. или марганец(II) сернокислый 5-водный, или 7- водный (сульфат марганца) по ГОСТ 435-77, ч.д.а. (допустимо ч.).

3.2.2 Калий иодистый (иодид калия) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а. или натрий иодистый 2-водный (иодид натрия) по ГОСТ 8422-76, ч.д.а.

3.2.3 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.

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

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

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

3.2.7 Раствор гипохлорита натрия с содержанием активного хлора не менее 3 %, или известь хлорная медицинская.

3.2.8 Натрий сернокислый (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

3.2.9 Калий фтористый 2-водный (фторид калия) по ГОСТ 20848-75, ч.д.а.

3.2.10 Калий роданистый (тиоцианат калия) по ГОСТ 4139-75, ч.д.а.

3.2.11 Алюминий сернокислый 18-водный (сульфат алюминия) по ГОСТ 3758-75, ч.д.а.

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

3.2.13 Сульфаминовая кислота по ТУ 6-09-2437-79, ч.

3.2.14 Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, ч.д.а.

3.2.15 Аммиак водный, 25% раствор по ГОСТ 3760-79, ч.д.а.

3.2.16 Иод по ГОСТ 4159-79, ч.д.а.

3.2.17 Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

3.2.18 Салициловая кислота фармакопейная

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

3.2.22 Фильтры обеззоленные "белая лента" или "красная 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 3.2.

4 Метод измерения

Иодометрический метод измерения массовой концентрации растворенного кислорода основан на реакции последнего с гидроксидом марганца(II) в щелочной среде с образованием соединения марганца(IV). При подкислении пробы в присутствии избытка иодида калия марганец(IV) окисляет иодид до свободного иода, количество которого эквивалентно концентрации растворенного кислорода и определяется титрованием раствором тиосульфата натрия.

5 Требования безопасности, охраны окружающей среды

5.1 При выполнении измерений массовой концентрации кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах.

5.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007-76.

5.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

5.4 Вреднодействующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

5.5 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

6 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессио-

нального образования, но имеющие стаж работы в лаборатории не менее года, освоившие методику.

7 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха (22±5) °С ;

атмосферное от 84,0 до106,7 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 (50±1) Гц.

8 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05-85, ГОСТ Р 51592-2000 с помощью батометра, к крану которого прикреплена резиновая трубка длиной 20-25 см. Из поверхностных горизонтов допускается отбор проб эмалированной посудой или прямо в склянку для определения кислорода. Склянку перед отбором ополоснуть отбираемой водой. При отборе опустить ее на глубину не менее 20 см и держать наклонно против течения.

Проба для определения кислорода должна быть первой, взятой из пробоотборника для дальнейшей обработки. При отборе аликвот пробы следует свести к минимуму возможность контакта пробы с атмосферой во избежание растворения кислорода из воздуха или улетучивания его из пробы в атмосферу. Взбалтывание, перемешивание пробы недопустимо.

При переливе отобранной пробы воды в кислородную склянку из батометра резиновую трубку опускают до дна кислородной склянки и открывают кран, при переливе из другого пробоотборника пользуются сифоном, погруженным примерно до половины высоты водного столба. После заполнения склянки до горлышка её наполнение продолжают до тех пор, пока не вытеснится вода, соприкасавшаяся с воздухом, находившимся в склянке. Трубку вынимают, не прекращая тока воды из батометра или сифона, и закрывают склянку пробкой. Склянка должна быть заполнена пробой

до краёв и не иметь внутри на стенках пузырьков воздуха. Пробка должна плотно прилегать к горлышку склянки. Для того, чтобы не образовались пузырьки при закрывании, шлиф пробки срезают наискось примерно до половины высоты. Для каждой пробы заполняют не менее двух склянок.

Сразу после заполнения склянки производят фиксацию кислорода в соответствии с 10.1.

При наличии в пробе мешающих определению веществ осуществляют предварительную подготовку проб и определение кислорода в соответствии с 10.2.

Срок хранения зафиксированных проб не более 24 ч в темном, защищенном от света месте.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Приготовление растворов и реактивов

9.1.1 Раствор хлорида (сульфата) марганца

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

9.1.2 Щелочной раствор иодида калия (или натрия)

15 г иодида калия (KI) (или 18 г иодида натрия $NaI \cdot 2\ H_2O$) растворяют в 20 $см^3$, 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.

9.1.3 Раствор соляной кислоты 2:1

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

Вместо раствора соляной кислоты можно использовать раствор серной кислоты 1:4. Для его приготовления 100 $см^3$ концентрирован-

ной серной кислоты смешивают с 400 $см^3$ дистиллированной воды.

ВНИМАНИЕ! СЕРНУЮ КИСЛОТУ ОТМЕРИВАЮТ СУХИМ ЦИЛИНДРОМ И ОСТОРОЖНО ПРИЛИВАЮТ К 400 $СМ^3$ ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЫ ПРИ ПЕРЕМЕШИВАНИИ.

Проверку чистоты растворов соли марганца, иодида калия (или натрия), соляной (или серной) кислоты и их очистку осуществляют, как описано в 9.2.

9.1.4 Раствор крахмала, 0.5 %

0,5 г крахмала взбалтывают 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 консервируют добавлением 2-3 капель хлороформа или нескольких кристалликов салициловой кислоты. Раствор используют до помутнения.

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

При использовании стандарт-титра последний растворяют в дистиллированной

воде в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$, затем пипеткой отбирают 50 $см^3$ полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Для приготовления раствора из навески 0,4904 г дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$), предварительно высушенного в сушильном шкафу при 105 °С в течение 1-2 ч, переносят количественно 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.

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

При использовании стандарт-титра последний растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$, затем отбирают пипеткой 50 $см^3$ полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Для приготовления раствора из навески 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 раствора тиосульфата натрия определяют как описано в 9.4 не реже 1 раза в неделю. Результаты проверки заносят в специальный журнал.

9.1.7 Смешанный раствор сульфаминовой кислоты и сульфата меди

Навески 12,6 г сульфат меди, пентагидрата ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) и 8 г сульфаминовой кислоты (NH_2SO_3H) растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в склянке из темного стекла.

9.1.8 Раствор фторида калия, 40 %

40 г фторида калия растворяют в 60 $см^3$ дистиллированной воды, хранят в полиэтиленовом или полипропиленовом флаконе.

9.1.9 Смешанный раствор сульфата и гипохлорита натрия

25 г сульфата натрия растворяют в 80 $см^3$ 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 мес.

При отсутствии готового раствора гипохлорита натрия его готовят из хлорной извести и карбоната натрия следующим образом. 35 г карбоната натрия 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 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 (9.1.3), тщательно переме-

шивают, выдерживают 5 мин в темном месте и титруют титрованным раствором тиосульфата натрия до светло-желтого цвета, а затем после добавления 1 $см^3$ раствора крахмала - до полного обесцвечивания. Массовую долю активного хлора вычисляют по формуле

$$C_{ax} = 3,54 \cdot C_т \cdot V_т, \quad (1)$$

где: C_{ax} – массовая доля активного хлора, %;

$C_т$ - молярная концентрация тиосульфата натрия, моль/$дм^3$ КВЭ;

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

9.1.10 Смешанный раствор сульфата натрия и тиоцианата калия

25 г сульфата натрия и 1 г тиоцианата калия растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой склянке не более месяца.

9.1.11 Раствор сульфата алюминия

35 г сульфата алюминия ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) растворяют в 50 $см^3$ дистиллирован-ной воды.

9.1.12 Раствор сульфаминовой кислоты

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

9.1.13 Раствор иода

4-5 г иодида калия или натрия растворяют в небольшом количестве воды (не более 20 $см^3$), добавляют примерно 130 мг иода. После растворения иода объем раствора доводят до 100 $см^3$.

9.2 Проверка чистоты и очистка используемых реактивов и растворов

9.2.1 Иодид калия (натрия)

Для проверки чистоты 1 г иодида калия растворяют в 100 $см^3$ свежепрокипяченной и охлажденной до комнатной температуры дистиллирован-ной воды, приливают 10 $см^3$ раствора соляной кислоты, проверенного на чистоту и 1 $см^3$ раствора крахмала.

Если в течение 5 мин голубая окраска не появляется, реактив пригоден для использования. В противном случае иодид калия должен

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

Проверку чистоты и очистку иодида натрия проводят аналогичным образом.

9.2.2 Раствор хлорида (сульфата) марганца

К 100 $см^3$ свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воды добавляют 1 $см^3$ раствора соли марганца, 0,2 г сухого иодида 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.

9.2.3 Раствор соляной (серной) кислоты

К 50 $см^3$ дистиллированной воды добавляют 1 $см^3$ раствора крахмала, 1 г сухого чистого иодида калия и 10 $см^3$ раствора соляной кислоты (или серной кислоты).

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

9.3 Установление точной вместимости кислородных склянок

Чтобы установить вместимость склянки для фиксации кислорода, ее тщательно моют, высушивают (снаружи и изнутри) и взвешивают вместе с пробкой на технических весах с точностью до 0,01 г.

Затем склянку наполняют 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 дает массу воды в объеме склянки, которую для перевода в объем следует разделить на коэффициент, равный 0,998 при температуре воды 15 °С, 0,997 – при 20 °С; 0,996 – при 25 °С.

9.4 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 KI и 10 $см^3$ раствора соляной кислоты. Раствор перемешивают, выдерживают 5 мин в темном месте и титруют раствором тиосульфата натрия до появления слабо-жёлтой 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 молярную концентрацию КВЭ тиосульфата натрия в растворе находят по формуле

$$C_т = \frac{C_д V_д}{V_т}, \qquad (2)$$

где $C_т$ - молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/$дм^3$ КВЭ.;

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

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

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

10 Выполнение измерений

10.1 Выполнение измерений при отсутствии в воде мешающих веществ

Сразу же после заполнения склянок 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 или 2 см^3 щелочного раствора иодида калия (при вместимости склянки до 150 см^3 и более 150 см^3, соответственно). Пипетку погружают каждый раз до половины склянки и по мере выливания раствора поднимают вверх. 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. Склянки с зафиксированными пробами помещают в темное место для отстаивания (не менее 10 мин и не более 24 ч).

После того, как опустившийся на дно склянки осадок будет занимать менее половины высоты склянки, к пробе приливают 5 см^3 или 10 см^3 (в зависимости от вместимости склянки) раствора соляной кислоты, погружая при этом пипетку до осадка (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.

Отбирают 50 см^3 раствора (пипетку предварительно ополаскивают этим раствором), переносят его в колбу для титрования и титруют раствором тиосульфата натрия из бюретки вместимостью 10 или 25 см^3 (если предполагается, что концентрация кислорода менее 3 мг/дм^3 - из микробюретки) до тех пор, пока он не станет светло-желтым. Затем прибавляют 1 см^3 раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Повторяют определение, отбирая аликвоту из второй склянки.

При низкой концентрации кислорода в воде (менее 3 мг/дм^3) рекомендуется не отбирать аликвоту из кислородной склянки, а титровать весь объем, если объем склянки менее 150 см^3. Если объем склянки превышает 150 см^3, следует отбирать аликвоту 100 см^3.

10.2 Выполнение измерений при наличии мешающих веществ

Наличие мешающих веществ проверяют при анализе загрязненных природных и очищенных сточных вод.

Наличие окислителей или восстановителей устанавливают следующим образом.

Отбирают 50 $см^3$ анализируемой воды, добавляют 0,5 $см^3$ раствора серной кислоты (1:4), несколько крупинок (приблизительно 0,5 г) иодида калия или натрия и несколько капель раствора крахмала. Появление голубой окраски свидетельствует о наличии в воде окислителей (железа (III), активного хлора и других). Если раствор остается бесцветным, то добавляют 0,2 $см^3$ раствора иода и взбалтывают. Если голубая окраска не появляется, значит в пробе присутствуют восстановители (сульфиты, сульфиды и т.п.).

Влияние взвешенных и большого количества окрашенных веществ устраняют предварительным соосаждением их с гидроксидом алюминия. Для этого воду из пробоотборника сифоном переносят в склянку с притертой пробкой вместимостью не менее 500 $см^3$, опуская сифон до дна склянки. После заполнения склянки её наполнение продолжают до тех пор, пока не вытеснится вода, соприкасавшаяся с воздухом, находившимся в склянке.

Склянка должна быть заполнена пробой до краёв и не иметь внутри на стенках пузырьков воздуха. Добавляют в пробу 4 $см^3$ раствора сульфата алюминия (9.1.11), 2 $см^3$ раствора аммиака, при этом пипетку погружают каждый раз до половины склянки, по мере выливания раствора поднимают вверх, затем закрывают склянку и перемешивают содержимое. После отстаивания надосадочную жидкость переливают сифоном в кислородную склянку и производят фиксацию и определение кислорода, в соответствии с 10.1.

Если вода содержит трудноосаждаемые взвешенные вещества, которые могут вызвать снижение концентрации кислорода вследствие деятельности микроорганизмов, к ней перед добавлением растворов сульфата алюминия и аммиака добавляют 2 $см^3$ смешанного раствора сульфаминовой кислоты и сульфата меди (9.1.7).

При концентрации нитритов в воде более 0,05 $мг/дм^3$ перед растворением осадка гидроксида марганца в пробу следует внести 1 $см^3$ раствора сульфаминовой кислоты (9.1.12). Эта операция не выполняется, если в ходе осаждения взвесей в пробу уже добавляли смешанный раствор, содержащий сульфаминовую кислоту.

Если в пробе присутствует активный хлор, после заполнения склянки добавляют 1 $см^3$ смешанного раствора тиоцианата калия и сульфата натрия.

В присутствии восстановителей последовательность анализа изменяется. В этом случае после заполнения кислородной склянки пробой воды в нее добавляют 0,5 см^3 раствора соляной кислоты и 0,5 см^3 смешанного раствора гипохлорита и сульфата натрия (9.1.9). Склянку закрывают пробкой, перемешивают и оставляют в тёмном месте. Через 30 мин для устранения избытка непрореагировавшего гипохлорита добавляют 1 см^3 смешанного раствора тиоцианата калия и сульфата натрия. Пробу перемешивают и через 10 мин выполняют фиксацию и определение кислорода, в соответствии с 10.1.

При содержании в анализируемой воде более 1 мг/дм^3 железа (III) в пробу перед добавлением раствора кислоты следует внести 1 см^3 раствора фторида калия.

11 Вычисление и оформление результатов измерений

11.1 Массовую концентрацию растворённого в воде кислорода находят по формуле

$$X = \frac{M \cdot C_m \cdot V_m \cdot V \cdot 1000}{V_2 \cdot (V - V_1)}, \qquad (3)$$

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

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

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

V - объём кислородной склянки, см^3;

V_1 - суммарный объем растворов хлорида марганца и иодида калия, добавленных в склянку при фиксации растворенного кислорода, см^3 (если проводилось устранение мешающего влияния нитритов и других восстановителей, а также активного хлора, V_1 должен включать также суммарный объем растворов сульфаминовой кислоты, гипохлорита натрия или тиоцианата калия);

М - масса миллимоля КВЭ кислорода, равная 8 мг/ммоль;
V_2 – объем аликвоты пробы, титруемой тиосульфатом, $см^3$.

За результат $\bar{X}$ принимают среднее из двух параллельных измерений массовой концентрации растворенного кислорода, если расхождение между ними не превышает предела повторяемости r ($2,77\ \sigma_r$).

Если расхождение превышает предел повторяемости, выполняют повторное титрование растворов из обеих склянок. При повторном расхождении результаты анализа бракуются, а в лаборатории проводится выяснение причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

Если для титрования содержимое склянки использовано полностью (при концентрации кислорода менее 3 $мг/дм^3$) и провести повторное определение невозможно, результаты также бракуются.

11.2 Степень насыщения растворенным кислородом пробы воды x, %, вычисляют по формуле

$$x = \frac{\bar{X} \cdot 100}{C_н}, \qquad (4)$$

где $\bar{X}$ – найденная средняя концентрация кислорода, $мг/дм^3$;
$C_н$ – нормальная концентрация кислорода с учетом реального давления и минерализации пробы, $мг/дм^3$.

11.3 Для расчета нормальной концентрации кислорода в соответствии с реальным атмосферным давлением и минерализацией по приложению А находят равновесную концентрацию растворенного кислорода при измеренной в момент отбора температуре воды. Из найденной величины равновесной концентрации вычитают на каждые 1000 $мг/дм^3$ солей 0,0840 $мг/дм^3$ при температуре 0 °С, 0,0622 $мг/дм^3$ при 10 °С, 0,0478 $мг/дм^3$ при 20 °С и 0,0408 $мг/дм^3$ при 30 °С. Поправку для промежуточных значений температуры и минерализации находят методом интерполяции.

Расчет равновесной концентрации $C_н$ при реальном давлении проводят по формуле

$$C_н = \frac{C'_н \cdot P}{760}, \qquad (5)$$

где C'_* - равновесная концентрация с учетом минерализации и температуры, мг/дм^3;

Р – реальное атмосферное давление, мм рт. ст.

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

11.4 Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0{,}95), \qquad (6)$$

где $\bar{X}$ - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2{,}77\ \sigma_r$). Значения σ_r приведены в таблице 1;

$\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности измерений для данной массовой концентрации кислорода (таблица 1).

11.5 Допустимо представлять результат в виде

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

где $\pm\Delta_л$ – границы характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

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

12 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

12.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

12.2 Алгоритм контроля повторяемости (для двух измерений с использованием рабочих проб)

12.2.1 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерения рабочих проб, получаемых в соответствии с методикой анализа.

12.2.2 Процедура контроля предусматривает сравнение абсолютного расхождения $r_к$ между двумя результатами определения концентрации кислорода в рабочих пробах с пределом повторяемости

$$r_к = X_1 - X_2 < r, \qquad (8)$$

где $r = 2{,}77\ \sigma_r$. Значения σ_r приведены в таблице 1.

12.2.3 Если условие (8) не выполнено, процедуру измерения повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

12.3 Алгоритм контроля внутрилабораторной прецизионности

12.3.1 Контрольные процедуры при контроле внутрилабораторной прецизионности осуществляют с использованием двух контрольных проб (с учетом проведения двух параллельных измерений каждой пробы), отбираемых дополнительно к рабочим пробам.

12.3.2 При реализации контрольной процедуры получают два усредненных результата контрольных измерений (в рабочей λ_1 и в

одной из контрольных $\bar{X}_2$) концентраций кислорода в одной и той же воде в условиях внутрилабораторной прецизионности (разные исполнители, посуда, реактивы)

12.3.3 Результат контрольной процедуры $R_к$ рассчитывают по формуле

$$R_к = \bar{X}_1 - \bar{X}_2 , \qquad (9)$$

и сравнивают с пределом внутрилабораторной прецизионности ($R_л$).

12.3.4 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, если выполняется условие

$$R_к \leq R_л . \qquad (10)$$

Примечание – На стадии внедрении методики в лаборатории допустимо $R_л$ устанавливать на основе выражения : $R_л = 0{,}84 \cdot R$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений. Значение R рассчитывают по формуле $R = 2{,}77\ \sigma_R$.

При невыполнении условия (10) процедуру контроля повторяют с использованием второй контрольной пробы. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

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

13 Оценка приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях не должно превышать предела воспроизводимости R ($2{,}77 \cdot \sigma_R$). Значения σ_R приведены в таблице 1. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение.

При превышении предела воспроизводимости могут быть

использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

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

Приложение А
(обязательное)
Равновесная концентрация растворенного кислорода

Равновесная концентрация растворенного кислорода в дистиллированной воде в зависимости от температуры воды (атмосферное давление 760 мм.рт.ст., парциальное давление O_2 0,209 атм)

Температура, °С	Десятые доли, °С				
	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
	Равновесная концентрация , мг/дм^3				
0	14,65	14,57	14,49	14,41	14,33
1	14,25	14,17	14,09	14,02	13,94
2	13,86	13,79	13,71	13,64	13,56
3	13,49	13,42	13,35	13,28	13,20
4	13,13	13,06	13,00	12,93	12,86
5	12,79	12,72	12,66	12,59	12,53
6	12,46	12,40	12,33	12,27	12,21
7	12,14	12,08	12,02	11,96	11,90
8	11,84	11,78	11,72	11,67	11,61
9	11,55	11,49	11,44	11,38	11,33
10	11,27	11,22	11,16	11,11	11,06
11	11,00	10,95	10,90	10,85	10,80
12	10,75	10,70	10,65	10,60	10,55
13	10,50	10,45	10,40	10,36	10,31
14	10,26	10,22	10,17	10,12	10,08
15	10,03	9,99	9,95	9,90	9,86
16	9,82	9,77	9,73	9,69	9,65
17	9,61	9,56	9,52	9,48	9,44
18	9,40	9,36	9,32	9,29	9,25
19	9,21	9,17	9,13	9,10	9,06
20	9,02	8,98	8,95	8,91	8,88
21	8,84	8,81	8,77	8,74	8,70
22	8,67	8,63	8,60	8,56	8,53
23	8,50	8,46	8,43	8,40	8,37
24	8,33	8,30	8,27	8,24	8,21
25	8,18	8,14	8,11	8,08	8,05
26	8,02	7,99	7,96	7,93	7,90
27	7,87	7,84	7,81	7,78	7,75
28	7,72	7,69	7,66	7,64	7,61
29	7,58	7,55	7,52	7,49	7,47
30	7,44	7,41	7,38	7,35	7,32

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

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

Факс: (8632) 22-44-70
Телефон (8632) 22-66-68
E-mail ghi@aaanet.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 73.24-2004
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации растворенного кислорода в водах иодометрическим методом.*
разработанная *ГУ «Гидрохимический институт» (ГУ ГХИ)*
и регламентированная *РД 52.24.419-2005*
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

Диапазон измерений массовой концентрации растворенного кислорода 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) ±Δ, мг/дм^3
От 1,0 до 3,0 включ.	0,03·X	0,05·X	0,10·X
Св. 3,0 до 15,0 включ	0,01·X	0,016·X	0,032·X

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

Диапазон измерений массовой концентрации растворенного кислорода 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 3,0 включ.	0,08·X	0,14·X
Св. 3,0 до 15,0 включ	0,03·X	0,044·X

2 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.419-2005.

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

Дата выдачи свидетельства 30 декабря 2004 г.

Главный метролог ГУ "ГХИ" А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru