ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

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

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ЙОДОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2.101-97

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1997 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них массовой концентрации растворенного кислорода в диапазоне от 1,0 до 15,0 мг/дм^3 титриметрическим методом без разбавления и концентрирования пробы.

На определение кислорода оказывают влияние окислители, восстановители, окрашенные и взвешенные вещества.

Устранение мешающих влияний осуществляется в соответствии с п. 10.

2. ПРИНЦИП МЕТОДА

Титриметрический метод определения массовой концентрации растворенного кислорода основан на его реакции с гидроксидом марганца(II) в щелочной среде. Последний количественно связывает кислород, переходя при этом в соединение марганца(IV). При подкислении пробы в присутствии избытка иодида калия образуется иод, количество которого эквивалентно содержанию растворенного кислорода и определяется титрованием раствором тиосульфата натрия.

3. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений массовой концентрации растворенного кислорода, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
от 1.0 до 15.0 вкл.	10	3	5

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.

4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

4.1. Средства измерений

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 0,1 мг любого типа	ГОСТ 24104-2001
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 10 мг любого типа	ГОСТ 24104-2001
Колбы мерные, наливные 2-100-2 2-500-2	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 1-1-2-1 1-1-2-2 1-1-2-5	ГОСТ 29227
Пипетки с одной меткой 2-2-5 2-2-10 2-2-50	ГОСТ 29169
Бюретки 1-4-2-2-0,01 1-4-2-25-0,1	ГОСТ 29251
Цилиндры мерные или мензурки 1(3)-10 1(3)-50 1(3)-100 1(3)-500	ГОСТ 1770

4.2. Вспомогательные устройства

Плитка электрические с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева	ГОСТ 14919
Шкаф сушильный лабораторный с температурой нагрева до 130°С	

Холодильник бытовой любого типа	
Насос вакуумный любого типа	
Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-14/8	ГОСТ 25336
СВ-34/12	
Стаканы химические В-1-50 ТХС В-1-100 ТХС В-1-250 ТХС В-1-1000 ТХС	ГОСТ 25336
Колбы конические Кн-2-250-34 ТХС	ГОСТ 25336
Колба с тубусом 1-500	ГОСТ 25336
Воронки лабораторные	ГОСТ 25336
В-75-110 ХС	
В-100-150 ХС	
Воронка Бюхнера 1(2)	ГОСТ 9147
Склянки калиброванные, снабженные притертыми пробками со скошенным нижним концом (кислородные) для проб воды вместимостью 100, 200 и 500 $см^3$. Точную вместимость склянок определяют в соответствии с Приложением А	ТУ 6-19-6
Трубки хлоркальциевые ТХ-П-1-17(25)	ГОСТ 25336
Шпатель или стеклянная лопатка	
Палочка стеклянная	
Отрезок гибкой пластиковой трубки длиной 50-70 см (сифон)	

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

Допускается использование других, в том числе импортных, средств измерений и вспомогательных устройств с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п.п. 4.1 и 4.2.

4.3. Реактивы и материалы

Хлорид марганца(II), тетрагидрат, или	ГОСТ 612
сульфат марганца(II), пента- или гептагидрат	ГОСТ 435
Иодид калия или	ГОСТ 4232
иодид натрия, дигидрат	ГОСТ 8422
Бихромат калия (калий двухромовокислый) или	ГОСТ 4220
калий двухромовокислый, стандарт-титр 0,1 моль/дм^3 эквивалента	ТУ 6-09-2540
Тиосульфат натрия (натрий серноватистокислый), пентагидрат, или	ГОСТ 27068
натрий серноватистокислый (тиосульфат), стандарт-титр 0,1 моль/дм^3 эквивалента	ТУ 6-09-2540
Гидроксид натрия или	ГОСТ 4328
гидроксид калия	ГОСТ 24363
Карбонат натрия безводный Na_2CO_3	ГОСТ 83
Сульфат натрия безводный Na_2SO_4	ГОСТ 4166
Раєтвор гипохлорита натрия с содержанием активного хлора не менее 3 %, или известь хлорная медицинская	ГОСТ 4204
Фторид калия	ГОСТ 20849
Роданид калия	ГОСТ 4139
Сульфат алюминия, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	ГОСТ 3758
Соляная кислота или	ГОСТ 3118
серная кислота	ГОСТ 4204
Сульфаминовая кислота NH_2SO_3H	ТУ 6-09-2437
Сульфат меди, пентагидрат	ГОСТ 4165
Аммиак водный, 25 % раствор	ГОСТ 3760
Хлороформ	ГОСТ 20015
Крахмал растворимый	ГОСТ 10163
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ 18300
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181
Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» или «красная лента»	ТУ 6-09-1678
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

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

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками обеспечивается по ГОСТ 12.1.019.

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.

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

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой титриметрического метода анализа.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±6)°С;
- атмосферное давление (84-106) кПа;
- относительная влажность не более 80% при температуре 25°С;
- частота переменного тока (50±1) Гц;
- напряжение в сети (220±22) В.

8. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

8.1. Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

8.2. Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают раствором соляной кислоты 1:1, затем тщательно промывают водопроводной и ополаскивают дистиллированной водой.

8.3. Пробы воды отбирают с помощью батометра, к крану которого прикреплена резиновая трубка длиной 20-25 см. Из поверхностных горизонтов допускается отбор проб эмалированной посудой. Проба для определения кислорода должна быть первой, взятой для дальнейшей обработ-

ки. Объем отбираемой пробы определяется вместимостью кислородных склянок.

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 ее 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. Склянка должна быть заполнена пробой до краев и не иметь внутри на стенках пузырьков воздуха.

8.4. Сразу после заполнения склянки производят фиксацию кислорода в соответствии с п. 11. При необходимости предварительно проводят устранение мешающих влияний в соответствии с п. 10.

Срок хранения зафиксированных проб не более 24 ч.

8.5. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Приготовление растворов и реактивов

9.1.1. Раствор хлорида (сульфата) марганца(II).

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 $см^3$ дистиллированной воды, фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и доливают дистиллированной водой до метки на колбе. Хранят в плотно закрытой склянке не более 3 мес.

9.1.2. Щелочной раствор иодида калия (или натрия).

15 г KI (или 18 г $NaI \cdot H_2O$) растворяют в 20 $см^3$, а 50 г NaOH - 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 не более 6 мес.

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 $см^3$ концентрированной серной кислоты смешивают с 400 $см^3$ дистиллированной воды. Растворы кислот устойчивы при хранении в плотно закрытой посуде в течение 6 мес.

Проверку чистоты растворов соли марганца, иодида калия (или натрия), соляной (или серной) кислоты и их очистку осуществляют, как описано в п. 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. Хранят не более 1 мес.

9.1.5. Стандартный раствор бихромата калия с концентрацией 0,0200 моль/дм^3 эквивалента.

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

Для приготовления стандартного раствора из навески 0,4904 г $K_2Cr_2O_7$, 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. Стандартный раствор тиосульфата натрия с концентрацией 0,020 моль/дм^3 эквивалента.

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

Для приготовления стандартного раствора из навески 2,5 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 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 суток. Хранят в склянке из темного стекла, закрытой пробкой с вставленными в нее сифоном с бюреткой и хлоркальциевой трубкой, заполненной гранулированным КОН или NaOH не более 4 мес.

Точную концентрацию стандартного раствора тиосульфата натрия определяют, как описано в п. 9.3 не реже 1 раза в неделю.

9.1.7. Смешанный раствор сульфаминовой кислоты и сульфата меди.

63 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 40 г сульфаминовой кислоты растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в склянке из темного стекла не более 4 мес.

9.1.8. Раствор фторида калия, 40 %.

40 г фторида калия растворяют в 60 см^3 дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде. Раствор устойчив в течение 6 мес.

9.1.9. 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 мес.

При отсутствии готового раствора гипохлорита натрия его готовят из хлорной извести и карбоната натрия в соответствии с Приложением Б.

9.1.10. Смешанный раствор сульфата натрия и роданида калия.

50 г сульфата натрия и 2 г роданида калия растворяют в 200 см^3 дистиллированной воды. Раствор устойчив в течение 4 мес.

9.1.11. Раствор сульфата алюминия, 20 %.

35 г $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ растворяют в 55 см^3 дистиллированной воды. Раствор устойчив в течение 3 мес.

9.1.12. Раствор сульфаминовой кислоты, 40 %.

4 г сульфаминовой кислоты растворяют в 10 см^3 дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение 3 мес.

9.2. Проверка чистоты и очистка используемых реактивов и растворов

9.2.1. Иодид калия (натрия).

Для проверки чистоты иодида калия 1 г KI растворяют в 100 см^3 свежепрокипяченной и охлажденной до комнатной температуры дистиллированной воды, приливают 10 см^3 раствора соляной кислоты 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 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 NaI 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, прошедшего проверку 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 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 (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.

9.3. Установление точной концентрации стандартного раствора тиосульфата натрия

В колбу для титрования вносят 80-90 см^3 дистиллированной воды, 10,0 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 пробу раствором тиосульфата натрия до появления слабо-желтой 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 превышает 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:

$$C_т = \frac{C_б \cdot V_б}{V_т},$$

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

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

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

$V_б$ - объем раствора бихромата калия, взятый для титрования, см^3.

10. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

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

должна быть заполнена пробой воды до краев и не иметь внутри на стенках пузырьков воздуха. Добавляют в пробу 4 $см^3$ раствора сульфата алюминия, 2 $см^3$ раствора аммиака, закрывают склянку и перемешивают содержимое. После отстаивания жидкость над осадком переливают сифоном в кислородную склянку, производят фиксацию и определение кислорода в соответствии с п. 11.

Если вода содержит трудно осаждаемые 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 (п. 9.1.7).

При содержании в воде более 0,05 $мг/дм^3$ нитритов перед растворением осадка гидроксида марганца в пробу следует внести несколько капель 40 % раствора сульфаминовой кислоты (п. 9.1.12). Эта операция не выполняется, если в ходе осаждения взвесей в пробу уже добавляли смешанный раствор, содержащий сульфаминовую кислоту.

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 (п. 9.1.9). Склянку закрывают пробкой, перемешивают и оставляют в темном месте. Через 30 мин для удаления избытка не прореагировавшего гипохлорита добавляют 1 $см^3$ смешанного раствора роданида калия и сульфата натрия. Пробу перемешивают и через 10 мин выполняют фиксацию и определение кислорода в соответствии с п. 11.

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 склянку с пробой осуществляют, погружая пипетку примерно до половины склянки и поднимая ее вверх по мере выливания раствора.

11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При отсутствии в анализируемой воде мешающих определению веществ (либо после устранения их в соответствии с п. 10) сразу же после заполнения кислородной склянки фиксируют растворенный кислород. Для этого 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 за-

крывают 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 отстоявшийся 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 стандартным раствором тиосульфата натрия (если предполагается, 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.

12. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. Массовую концентрацию растворенного кислорода в анализируемой пробе воды находят по формуле:

$$X = \frac{8{,}0 \cdot C_т \cdot V_т) \cdot V \cdot 1000}{50 \cdot (V - V_1)},$$

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

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

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

V - вместимость кислородной склянки, $см^3$;

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

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

12.2. 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.

Значение предела воспроизводимости R при P=0.95 для всего регламентированного диапазона массовой концентрации растворенного кислорода составляет 14 %.

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

13. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$X \pm \Delta$, мг/дм^3, P=0.95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0.01 \cdot \delta \cdot X$$

Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$X \pm \Delta_л$, мг/дм^3, P=0.95,

при условии $\Delta_л < \Delta$,

где X – 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.

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

14. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности).

Реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение А
(обязательное)

Определение точной вместимости кислородных склянок

Чтобы определить точную 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 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 в объем следует разделить при температуре воды 15°С на 0,998, при 20°С - на 0,997 и при 25°С - на 0,996.

Приложение Б
(обязательное)

Приготовление раствора гипохлорита натрия

35 г Na_2CO_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 реакционная масса вначале 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 мин в темном месте и титруют стандартным раствором тиосульфата натрия до светло-желтого цвета, а затем после добавления 1 $см^3$ раствора крахмала - до полного обесцвечивания. Концентрацию активного хлора находят по формуле:

$$C_{ах} = 3{,}45 \cdot C_т \cdot V_т,$$

где $C_{ах}$ – концентрация активного хлора, %;
$C_т$ – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/$дм^3$ эквивалента
$V_т$ – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, $см^3$.

Приложение В
(справочное)

Равновесная концентрация растворенного кислорода (мг/дм^3) в зависимости от температуры воды (атмосферное давление 760 мм рт. ст., парциальное давление O_2 0,209 атм)

Температура, °С	Доля °С				
	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
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	12,48	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	8,06
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

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, лаб. 224	Факс: (3432) 502-117 Телефон: (3432) 502-295 E-mail: gost.e-ecolog.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 № 224.01.02.123 / 2004
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации растворенного кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод йодометрическим методом,*
разработанная *ООО НПП «Акватест» (г. Ростов-на-Дону),*
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, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %
от 1.0 до 15.0 вкл.	3	5	10

2.Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 1.0 до 15.0 вкл.	14

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности).
Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства 01.06.2004 г.
Срок действия до 01.06.2009 г.



Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский

2217

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.02.101/2008

Методика выполнения измерений массовой концентрации растворенного кислорода в
наименование измеряемой величины; объекта
пробах природных и очищенных сточных вод йодометрическим методом,
и метода измерений
разработанная ООО НПП «Акватест» (г. Ростов-на-Дону),
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.
Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ,
по разработке методики выполнения измерений
теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией А.Г. Терентьев

Дата выдачи: 27.10.2008 г.

Срок действия:

МП.

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: gost.e-ecolog.ru

METRON

Приложение к свидетельству № 223.1.01.02.101/2008
об аттестации методики выполнения измерений
массовой концентрации растворенного кислорода
в пробах природных и очищенных сточных вод
йодометрическим методом

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
от 1 до 15 включ.	3	5	10

2 Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 1 до 15 включ.	14

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений;

- 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 выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Старший научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» О.В. Кочергина

gost.e-ecolog.ru

* соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k =2