МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

РД 52.24.421–2012

ХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ВОДАХ
Методика измерений титриметрическим методом

Ростов-на-Дону
2012

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук, Т.С. Евдокимова

3 СОГЛАСОВАН с ФГБУ НПО «Тайфун» 10.11.2011
и УМЗА Росгидромета 23.12.2011

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 26.12.2011

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ», свидетельство об аттестации методики измерений № 421.01.00175−2011 от 26.02.2011

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ«НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.421−2012 от 10.01.2012

Внесен в Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора за номером ФР.1.31.2013.13978

7 ВЗАМЕН РД 52.24.421−2007 Химическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2012

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 4
5 Метод измерений 4
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 5
7 Требования к квалификации операторов 5
8 Требования к условиям измерений 5
9 Подготовка к выполнению измерений, в том числе отбор проб 6
9.1 Отбор и хранение проб 6
9.2 Приготовление растворов и реактивов 6
9.3 Определение точной молярной концентрации раствора соли Мора 8
10 Порядок выполнения измерений 8
10.1 Устранение мешающих влияний 8
10.2 Выполнение измерений в водах с низким содержанием хлоридов 9
10.3 Выполнение измерений в водах с высоким содержанием хлоридов 10
11 Обработка результатов измерений 10
12 Оформление результатов измерений 10
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 11
13.1 Общие положения 11
13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб 11
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 13
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованного раствора гидрофталата калия АР-ХПК для контроля точности результатов измерений ХПК титриметрическим методом 14

Введение

Химическое потребление кислорода (ХПК) - количество кислорода, расходуемого на окисление содержащихся в воде органических и неорганических веществ сильными окислителями. В зависимости от природы окислителя различают перманганатную бихроматную, иодатную, цериевую окисляемость. Если устранить влияние неорганических веществ или внести поправку на их содержание, то величина ХПК характеризует суммарную концентрацию в воде органических веществ, окисляемых в условиях анализа данным окислителем. Наиболее высокая степень окисления достигается в кипящем кислом растворе дихромата калия, содержащем катализатор. Количество кислорода в миллиграммах на кубический дециметр, эквивалентное расходу дихромата на окисление органических веществ, называют «бихроматной окисляемостью». Чаще всего при использовании термина «ХПК» имеют в виду именно величину бихроматной окисляемости. Поскольку степень окисления большинства органических веществ дихроматом калия в указанных условиях близка к 100 %, величина бихроматной окисляемости хорошо коррелирует с массовой концентрацией органического углерода (последняя величина примерно в 2,5 раза меньше ХПК).

ХПК является общепринятым, важным и достаточно быстро определяемым показателем для характеристики загрязнения природных и сточных вод органическими соединениями. Величины ХПК (бихроматной окисляемости) поверхностных вод в зависимости от общей биологической продуктивности водного объекта, степени его загрязнения, а также от содержания органических веществ естественного происхождения колеблются от долей до десятков миллиграммов в кубическом дециметре. ХПК сточных вод может достигать сотен миллиграммов в кубическом дециметре. Различают ХПК фильтрованных проб, свидельствующее о содержании растворенных органических веществ и нефильтрованных, указывающего на общее содержание органических веществ.

Окисляемость незагрязненных поверхностных вод суши проявляет отчетливую физико-географическую зональность. Для горных районов характерна малая окисляемость – до 5 мг/дм^3; средняя окисляемость (от 5 до 10 мг/дм^3) встречается в зонах широколиственных лесов, лесостепи, полупустыни, пустыни, тундры; повышенная (от 15 до 20 мг/дм^3) – в зоне северной и южной тайги.

Величина ХПК подвержена довольно значительным и закономерным сезонным колебаниям. Их характер определяется, с одной стороны, гидрологическим режимом и зависящим от него поступлением органических веществ аллохтонного происхождения с поверхности водосбора, с другой стороны – гидробиологической активностью, обусловливающей процессы продуцирования, трансформации и минерализации органических веществ в водном объекте. В водных объектах, подверженных сильному антропогенному воздействию, на изменения величины ХПК значительное влияние оказывает объем и режим поступления сточных вод.

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

ХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ВОДАХ
Методика измерений титриметрическим методом

Дата введения − 2012−01−20

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) химического потребления кислорода (ХПК) в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод титриметрическим методом при содержании органических веществ эквивалентном потреблению кислорода в диапазоне от 4,0 до 80,0 мг/дм^3.

1.2 Допускается выполнение измерений в пробах с величиной ХПК более 80 мг/дм^3 при разбавлениипробы дистиллированной водой таким образом,чтобы ХПК разбавленной пробы находилось в пределах указанного в 1.1 диапазона.

1.3 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.

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4 и А.3, А.4 (приложение А).

3 Требования к показателям точности измерений

3.1При 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 при принятой вероятности Р=0,95

Диапазон измерений величины ХПК, 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 правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 4,0 до 40,0 включ.	0,3+0,027·X	0,7+0,052·X	0,9	1,6+0,10·X
Св. 40,0 до 80, 0 включ.	1,3	0,7+0,052·X	0,031·X	1,6+0,10·X

При выполнении измерений в пробах с величиной ХПК свыше 80,0 мг/дм^3 после соответствующего разбавления границы погрешности измерения ХПК в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta=(\pm\Delta_1)\cdot\eta, \qquad (1)$$

где $\pm\Delta_1$ - показатель точности измерения ХПК в разбавленной пробе, рассчитанный согласно таблице 1;

η - степень разбавления.

Предел обнаружения ХПК титриметрическим методом равен 3 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 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Весы высокого (II) класса точности по ГОСТР 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г., дискретность отсчета не более 0,0002 г.

4.1.2 Весы среднего (III) класса точности по ГОСТ 53228-2008, максимальная нагрузка не более 500 г, дискретность отсчета 0,001 г.

4.1.3 Государственный стандартный образец химического потребления кислорода в воде ГСО 7425-97.

4.1.4 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 $см^3$ - 1 шт., 200 $см^3$ - 1 шт., 500 $см^3$ - 2 шт.

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

4.1.6 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ – 1 шт., 10 $см^3$ – 2 шт., 20 $см^3$ – 2 шт., 25 $см^3$ - 1 шт., 50 $см^3$ – 2 шт.

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

4.1.8 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ – 2 шт., 50 $см^3$ – 2 шт., 100 $см^3$ – 1 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., исполнения 1 вместимостью 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.9 Колбы конические исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 500 $см^3$ – 5 шт.

4.1.10 Стаканы химические, тип В, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 $см^3$ – 1 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 400 $см^3$ –1 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.11Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм – 2 шт.

4.1.12 Колбы круглодонные К-1 или грушевидные Гр вместимостью 250 $см^3$ и холодильники со взаимозаменяемыми конусами (установки для определения ХПК) по ГОСТ 25336-82 – 10 шт.

4.1.13 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10, СН-45/13 по ГОСТ 25336-82.

4.1.14 Капельницапо ГОСТ 25336-82.

4.1.15 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

4.1.16 Палочки стеклянные.

4.1.17 Стеклянные капилляры или кусочки пористого стекла.

4.1.18 Промывалка.

4.1.19 Баня песчаная.

4.1.20 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.21 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

4.1.22 Посуда светлого и темного стекла для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1 $дм^3$.

4.1.23 Посуда полиэтиленовая для хранения растворов вместимостью 0,25 $дм^3$.

4.1.24 Холодильник бытовой.

Примечание - Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Калия гидрофталат по ТУ 6-09-4433-77, ч.д.а. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 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.

4.2.3 Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ по ГОСТ 4208-72, ч.д.а.

4.2.4 Сульфат серебра по ТУ 6-09-3703-74, ч.д.а.

4.2.5 Сульфат ртути, ч.д.а., или ртути окись желтая по ГОСТ 5230-74, ч.д.а.

4.2.6 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.7 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч.

4.2.8 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

4.2.9 N-фенилантраниловая кислота по ТУ 6-09-05-66-73, ч., или ферроин $(C_{12}H_8N_2)_3 \cdot FeSO_4$ по ТУ 6-09-05-1256-83, ч.д.а,; или 1,10-фенантролин, моногидрат $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$или сульфат $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2SO_4$ по ТУ 6-09-05-90-80, ч.

4.2.10 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.11 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

4.2.12 Фильтры обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

Примечание - Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указаннойв 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений ХПК титриметрическим методом основано на окислении органических веществ дихроматом калия в растворе серной кислоты при нагревании в присутствии катализатора - сульфата

серебра. Избыток дихромата калия титруют раствором соли Мора и, исходя из результатов титрования, находят количество дихромата калия, израсходованное на окисление органических веществ.

Большинство органических соединений в условиях анализа окисляются на 95 -100 %. Не полностью окисляются алифатические углеводороды с неразветвленной углеродной цепью, некоторые гетероциклические соединения. Легколетучие органические соединения могут улетучиваться при кипячении, если их окисление протекает недостаточно быстро.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений ХПК 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 1, 2 и 3-му 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 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее 6 мес. и освоившие методику.

8 Требования к условиям измерений

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

- температура окружающего воздуха (20±5) °С ;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800мм 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.

8.2 В помещении, где выполняют измерения ХПК, не рекомендуется проводить работы с органическими растворителями.

9 Подготовка к выполнению измерений, в том числе отбор проб

9.1 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. Пробы помещают в склянки с пробками, не загрязняющими пробу органическими соединениями.

Выполнение измерений ХПК, особенно в загрязненных водах, следует проводить как можно скорее после отбора. Если это невозможно, пробы консервируют добавлением раствора серной кислоты (1:2) из расчета 2 см^3 на каждые 100 см^3 пробы воды и хранят при температуре не выше 5°С. Для очищенных сточных вод срок хранения не более суток, для загрязненных поверхностных вод - не более 3 сут, для незагрязненных - до 5 сут. Объем отбираемой пробы не менее 50 см^3.

В зависимости от целей анализа, выполнение измерений ХПК проводят в нефильтрованной или фильтрованной пробе.В последнем случае пробу сразу после отбора фильтруют через мембранный фильтр, очищенный двукратным кипячением в дистиллированной воде, или бумажный фильтр «синяя лента», промытый горячей дистиллированной водой. При фильтровании через любой фильтр первую порцию фильтрата отбрасывают.

9.2 Приготовление растворов и реактивов

9.2.1 Раствор дихромата калия с молярной концентрацией количества вещества эквивалента (КВЭ) 0,25 моль/дм^3

Взвешивают с точностью до четвертого знака после запятой 6,129 г дихромата калия, предварительно высушенного в течение 2 ч при 105 °С, количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в дистиллированной воде и доводят объём раствора до метки. Раствор хранят в плотно закрытой темной склянке не более 6 мес.

9.2.2 Раствор дихромата калия с молярной концентрацией КВЭ 0,025 моль/дм^3

Помещают 50 см^3 раствора дихромата калия с молярной концентрацией КВЭ 0,25 моль/дм^3 в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объём раствора до метки дистиллированной водой.

Если для приготовления раствора дихромата калия используют стандарт-титр, содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до метки и премешивают. Затем отбирают пипеткой с одной отметкой 25 $см^3$ полученного раствора, помещают его в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Хранят в темной склянке с притертой пробкой не более 1 мес.

9.2.3 Раствор соли Мора с молярной концентрацией КВЭ 0,25 моль/$дм^3$

Переносят 49,0 г соли Мора в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, осторожно при перемешивании добавляют 10 $см^3$ концентрированной серной кислоты и, после охлаждения, доводят объём раствора до метки дистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой темной склянке не более 6 мес.

9.2.4 Раствор соли Мора с молярной концентрацией КВЭ 0,025 моль/$дм^3$

Помещают 50 $см^3$ раствора соли Мора с молярной концентрацией КВЭ 0,25 моль/$дм^3$ в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и доводят объём раствора до метки дистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой темной склянке. Точную концентрацию раствора устанавливают ежедневно или перед серией измерений в соответствии с 9.3.

9.2.5 Раствор индикатора

В качестве индикатора используют раствор N-фенилантраниловой кислоты или ферроина (комплекс сульфата железа(II) с 1,10-фенантролином).

Для приготовления раствора N-фенилантраниловой кислоты 0,25 г реактива растворяют в 12 $см^3$ раствора гидроксида натрия (для ускорения растворения можно слегка подогреть) и разбавляют дистиллированной водой до 250 $см^3$.

Для приготовления раствора готового ферроина 2,43 г индикатора растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. При приготовлении раствора ферроина из 1,10-фенантролина в 100 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 0,980 г соли Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, добавляют 2,09 г 1,10-фенантролина моногидрата или 2,93 г сульфата и перемешивают до растворения последнего.

Раствор индикатора хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 3 мес.

9.2.6 Раствор гидроксида натрия

Растворяют 0,4 г гидроксида натрия в 100 см^3 дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

9.2.7 Раствор сульфата серебра

Растворяют 5,0 г сульфата серебра в 1 дм^3 концентрированной серной кислоты. Раствор устойчив.

9.3 Определение точной молярной концентрации раствора соли Мора

Пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 см^3 раствора дихромата калия с молярной концентрацией КВЭ 0,025 моль/дм^3, переносят его в коническую колбу вместимостью 500 см^3, приливают 180 см^3 дистиллированной воды и 20 см^3 концентрированной серной кислоты. После охлаждения добавляют 3-4 капли индикатора ферроина или 10 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты и титруют раствором соли Мора с молярной концентрацией КВЭ 0,025 моль/дм^3 до перехода окраски из синевато-зеленой в красно-коричневую при использовании в качестве индикатора ферроина и из красно-фиолетовой в синевато-зеленую при использовании N-фенилантраниловой кислоты. Титрование повторяют и, при отсутствии расхождения в объемах титранта более 0,05 см^3, за результат принимают среднее значение. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более чем на 0,05 см^3.

Точную молярную концентрацию раствора соли Мора $M_м$, моль/дм^3 КВЭ, находят по формуле

$$M_м = \frac{M_д \cdot V_д}{V_м}, \qquad (1)$$

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

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

$V_м$ - объём раствора соли Мора, пошедший на титрование, см^3.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Устранение мешающих влияний

Определению ХПК мешают хлориды, сульфиды, соединения железа (II), нитриты и другие неорганические вещества, способные окисляться дихроматом в кислой среде.

Мешающее влияние хлоридов при концентрациях менее 300 мг/дм^3 устраняется за счет присутствия в пробе катализатора (сульфата

серебра). При больших содержаниях хлоридов к пробе добавляют сульфат ртути (II) из расчёта 100 мг на каждые 10 мг хлоридов.

Мешающее влияние сульфидов и соединений железа (II) устраняют предварительной продувкой пробы воды воздухом, если она не содержит летучих органических соединений, или учитывают при расчете ХПК. В последнем случае определяют их концентрации и пересчитывают на величины ХПК, исходя из того, что 1,0 мг H_2S и 1,0 мг Fe^{2+}эквивалентны соответственно 0,47 и 0,14 мг кислорода. Таким же образом учитывают влияние нитритов - 1,0 мг NO_2^- (или 0,30 мг нитритного азота) эквивалентен 0,35 мг кислорода.

10.2 Выполнение измерений в водах с низким содержанием хлоридов

При содержании хлоридов в анализируемой воде менее 300 мг/дм^3 помещают пипеткой с одной отметкой 20,0 см^3 воды (или меньшую аликвоту, доведенную дистиллированной водой до 20 см^3) в круглодонную или грушевидную колбу для кипячения, добавляют пипеткой с одной отметкой 10,0 см^3 раствора дихромата калия с молярной концентрацией 0,025 моль/дм^3 КВЭ, мерным цилиндром приливают 30 см^3 раствора сульфата серебра в концентрированной серной кислоте (или 150 мг сульфата серебра и 30 см^3 концентрированной серной кислоты) и для равномерного кипения бросают 2-3 капилляра или 3-4 кусочка тщательно очищенного пористого стекла. Если выполняют измерения ХПК в нефильтрованной пробе, перед отбором аликвоты пробу тщательно перемешивают в течение 2-3 мин.

К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят смесь на песчаной бане в течение 2 ч. После охлаждения промывают холодильник дистиллированной водой (около 50 см^3), отсоединяют его, добавляют в колбу, обмывая её стенки, ещё 50 см^3 дистиллированной воды, вновь охлаждают, переносят пробу в коническую колбу, дважды споласкивая колбу, в которой кипятилась проба, дистиллированной водой (по 20-30 см^3).

Добавляют к пробе 3-4 капли раствора ферроина (или 10 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты) и титруют избыток непрореагировавшего дихромата калия раствором соли Мора до перехода окраски индикатора из синевато-зеленой в красно-коричневую при использовании в качестве индикатора ферроина и из красно-фиолетовой в синевато-зеленую при использовании N-фенилантраниловой кислоты.

Аналогичным образом проводят холостой опыт с 20 см^3 дистиллированной воды.

Если объем раствора соли Мора, пошедший на титрование пробы воды, меньше 3 см^3, следует повторить определение с уменьшенной аликвотой воды, разбавленной до 20 см^3 дистиллированной водой.

Аликвоту пробы для разбавления следует выбирать так, чтобы величина ХПК разбавленной пробы находилась в диапазоне от 20 до 50 мг/дм^3.

10.3 Выполнение измерений в водах с высоким содержанием хлоридов

Если содержание хлоридов в воде превышает 300 мг/дм^3, к отобранной для анализа аликвоте пробы (20 см^3 или меньшей аликвоте, доведенной до 20 см^3) добавляют сульфат ртути из расчета 100 мг на каждые 10 мг содержащихся в пробе хлоридов и тщательно перемешивают. Далее выполняют определение, как описано в 10.2. Наличие небольшого количества осадка, образовавшегося после добавления сульфата ртути, не мешает определению. При отсутствии сульфата ртути можно использовать суспензию оксида ртути в серной кислоте из расчета 70 мг на каждые 10 мг хлоридов. Для приготовления суспензии отмеривают 30 см^3 раствора сульфата серебра в концентрированной серной кислоте (или 30 см^3 концентрированной серной кислоты, если сульфат серебра добавляют отдельно) в стакан вместимостью 100 см^3 и добавляют рассчитанное количество оксида ртути. Перемешивают смесь стеклянной палочкой, оставляют на 15 мин, а затем приливают полученную суспензию к пробе.

11 Обработка результатов измерений

Величину ХПК (бихроматной окисляемости) X, мг/дм^3, находят по формуле

$$X = \frac{8{,}0 \cdot (V_1 - V_2)\, M_M \cdot 1000}{V}, \qquad (2)$$

где V_1– объём раствора соли Мора, израсходованный на титрование холостого опыта, см^3;
V_2– объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование пробы воды, см^3;
V– объем аликвоты пробы воды, взятый для выполнения анализа, см^3;
8,0 – масса миллимоля КВЭ кислорода, мг/ммоль.

12 Оформление результатов измерений

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

$$X \pm \Delta \ (P = 0{,}95), \qquad (3)$$

где ±Δ – границы характеристики погрешности измерения для данной величины ХПК, мг/дм^3 (см. таблицу 1).

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$X \pm \Delta_л \ (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \quad (4)$$

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

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности, последняя не должна содержать более двух значащих цифр.

12.3 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:

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

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 процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

13.2.1 При проведении оперативного контроля для введения добавок используютГСО 7425-97 на основе гидрофталата калия с величиной бихроматной окисляемости, соответствующей 10,0 мг/см^3 кислорода. При отсутствии ГСО допустимо использовать аттестованный раствор гидрофталата калия, методика приготовления которого приведена в приложении А).

Примечание – Не рекомендуется применять для введения добавок Государственный стандартный образец химического и биологического потребления кислорода в воде ГСО 1057-99.

13.2.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.2.3 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = X'' + (\eta - 1) \cdot X' - X - С_д, \quad (5)$$

где X'' - результат контрольного измерения величины ХПК в пробе, разбавленной в η раз, с известной добавкой, мг/дм^3;

X' - результат контрольного измерения величины ХПК в пробе, разбавленной в η раз, мг/дм^3;

X - результат измерения величины ХПК в рабочей пробе, мг/дм^3;

$С_д$ - величина добавки, мг/дм^3.

13.2.4 Норматив контроля К, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta^2_{лх''} + (\eta - 1)^2 \Delta^2_{лх'} + \Delta^2_{лх}}, \quad (6)$$

где $\Delta_{лх''}$ ($\Delta_{лх'}$, $\Delta_{лх}$) – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие величине ХПК в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх''} = 0{,}84 \cdot \Delta_{х''}$, $\Delta_{лх'} = 0{,}84 \cdot \Delta_{х'}$ и $\Delta_{лх} = 0{,}84 \cdot \Delta_{х}$.

13.2.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| К_к | \le К, \quad (7)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

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

$$R = 2{,}77\sigma_R. \qquad (8)$$

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

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

Приложение А
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованного раствора гидрофталата калия АР-ХПК для контроля точности результатов измерений ХПК титриметрическим методом

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора гидрофталата калия со значением бихроматной окисляемости, соответствующей 10,00 мг/см^3, для контроля точности результатов измерений ХПК в поверхностных водах суши и очищенных сточных водах титриметрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

А.2.1 Аттестованное значение величины ХПК (бихроматной окисляемости) в аттестованном растворе АР-ХПК составляет 10,00 мг/см^3.

А.2.2 Погрешность установления аттестованного значения величины ХПК (бихроматной окисляемости) в аттестованном растворе АР-ХПК с вероятностью 0,95 не превышает 0,03 мг/см^3.

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1 Весы высокого (II) класса точности по ГОСТР 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г., дискретность отсчета не более 0,0002 г.

А.3.2 Колба мерная 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см^3.

А.3.3 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ 19/9 по ГОСТ 25336-82.

А.3.4 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

А.3.5 Шпатель.

А.3.6 Промывалка.

А.3.7 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 140 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82 с безводным хлоридом кальция.

А.3.8 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

А.4 Исходные компоненты аттестованного раствора

А.4.1 Калия гидрофталат по ТУ 6-09-4433-77, ч.д.а., с содержанием основного вещества от 99,8 до 100,2 %.

А.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.5 Процедура приготовления аттестованного раствора АР-ХПК

Для приготовления аттестованного раствора взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,851 г калия гидрофталата, предварительно высушенного в сушильном шкафу при 110

^{o}С в течение 2 ч и охлажденного в эксикаторе до комнатной температуры. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора в колбе до метки и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с хорошо притертой стеклянной пробкой.

Полученному раствору приписывают величину ХПК 10,0 мг/см^3.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР-ХПК

Аттестованное значение величины ХПК С, мг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{1000 \cdot m \cdot 7{,}5 \cdot 32{,}0}{V \cdot 204{,}2}\ , \qquad (А.1)$$

где m – масса навески гидрофталата калия, г;

7,5 – число молей кислорода, требующихся для окисления одного моля гидрофталата калия;

32,0 и 204,2 - молярная масса кислорода и гидрофталата калия соответственно, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см^3.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР-ХПК Δ_1, мг/см^3 , выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}\ , \qquad (А.2)$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества (калия гидрофталата) в реактиве, приписанная реактиву квалификации «ч.д.а.», %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, равная 0002 г;

Δ_V –предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

Значение предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора равно

$$\Delta_1 = 10{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0002}{0{,}851}\right)^2 + \left(\frac{0{,}20}{100}\right)^2} = 0{,}028 \text{ мг/см}^3 .$$

А.7 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

А.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованный раствор может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

А.9 Требования к маркировке

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения раствора, величины ХПК, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.10 Условия хранения

Аттестованный раствор следует хранить в склянке темного стекла с притертой пробкой в холодильнике не более 3 мес.

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата внесения изменения	Дата введения изменения
	измененной	замененной	новой	аннулированной				

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

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

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений **№ 421.01.00175-2011**

Методика измерений химического потребления кислорода в водах титриметрическим методом,

разработаннаяфедеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр. Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону, 344090

и регламентированная РД 52.24.421-2012 Химическое потребление кислорода в водах. Методика измерений титриметрическим методом (20 с.),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений величины ХПК, 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 правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 4,0 до 40,0 включ.	0,3+0,027·X	0,7+0,052·X	0,9	1,6+0,10·X
Св. 40,0 до 80, 0 включ.	1,3	0,7+0,052·X	0,031·X	1,6+0,10·X

Таблица2 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений величины ХПК, X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мг/дм^3
От 4,0 до 40,0 включ. Св. 40,0 до 80, 0 включ.	0,8+0,075·X 3,6	1,9+0,14·X 1,9+0,14·X

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.421-2012.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи 26.02.2011.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова