

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

БИОХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СКЛЯНОЧНЫМ МЕТОДОМ

РД 52.24.420-2005

Дата введения 2006-01-01

Предисловие

- 1 РАЗРАБОТАН ГУ "Гидрохимический институт"
- 2 РАЗРАБОТЧИКИ А.А. Назарова, канд. хим. наук, Ю.А. Андреев
- 3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Заместителем Руководителя Росгидромета
- 4 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано метрологической службой ГУ "Гидрохимический институт" 15.06.2005 г. № 73.24-2005.
- 5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ ЦКБ ГМП за номером РД 52.24.420-2005
- 6 ВЗАМЕН РД 52.24.420-95 "Методические указания. Методика выполнения измерений биохимического потребления кислорода в водах скляночным методом".

Введение

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

Скорость биodeградации органических загрязняющих веществ зависит от множества факторов. В среднем можно полагать, что при 20 °С за 5 суток окисляется около 70% соединений, за 10 и 20 суток - соответственно 90% и 99%. Однако для практических целей полное окисление слишком длительно и его как правило не используют. При неполном окислении органических веществ для сопоставимости величин БПК его определение должно проводиться в некоторых стандартных условиях. В качестве таковых приняты следующие: продолжительность инкубации 5 суток, температура (20±1) °С, отсутствие доступа света и воздуха. Потребление кислорода, определенное при этих условиях называется пятисуточным биохимическим потреблением кислорода – БПК₅. Его находят как разность между содержанием кислорода в анализируемой пробе воды до и после инкубации.

При определении БПК₅ необходимо также соблюдать условия, при которых количество кислорода в пробе в течение инкубации соответствовало бы его потреблению. Это зависит от таких факторов, как степень разбавления проб с большим биохимическим потреблением кислорода, применение одной и той же разбавляющей воды и способ обработки воды перед анализом. Содержание кислорода в анализируемой исходной или разбавленной пробе должно оставаться в течение всего времени инкубации таким, чтобы были обеспечены хорошие условия для протекания аэробных биохимических процессов. Это будет соблюдено, если анализируемая проба или смесь пробы с разбавляющей водой перед определением будут содержать равновесную с воздухом концентрацию кислорода (около 9 мг/дм³ при 20 °С), если минимальное потребление кислорода будет не менее 2 мг/дм³, а оставшаяся спустя 5 сут концентрация кислорода - не менее 3 мг/дм³.

Величина БПК₅ для водных объектов рыбохозяйственного назначения нормируется (не

более 2 мг/дм³ O₂).

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - методика) БПК₅ в пробах поверхностных и очищенных сточных вод титриметрическим методом при содержании органических веществ, эквивалентном потреблению кислорода в диапазоне от 1,0 до 11,0 мг/дм³. При значении БПК₅ более 6,0 мг/дм³ определение следует проводить при соответствующем разбавлении пробы.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных 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, а также на нормативные документы, приведенные в разделе 4.

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

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

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

Диапазон измеряемых величин БПК ₅ X, мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_{r,2}$, мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности при вероятности $P = 0,95$) $\pm \Delta$, мг/дм ³
от 1,0 до 11,0 включ.	$0,5 + 0,021 \cdot X$	$0,2 + 0,03 \cdot X$	$0,3 + 0,06 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с величиной БПК₅ свыше 11,0 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ - погрешность измерения БПК₅ в разбавленной пробе; η - степень разбавления.

Предел обнаружения БПК₅ скляночным методом равен 0,5 мг/дм³.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

4.1.2. Весы технические лабораторные 4 класса точности по ГОСТ 29329-92 с пределом взвешивания 200 г, 500 г.

4.1.3 Государственный стандартный образец химического и биологического потребления кислорода в воде, ГСО 1057-99.

4.1.4 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью:

100 см³ - 1 шт.

500 см³ - 2 шт.

4.1.5 Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью:

1 см³ - 5 шт.

2 см³ - 2 шт.

5 см³ - 1 шт.

4.1.6 Пипетка с одной отметкой не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29169-91 вместимостью:

5 см³ - 1 шт.

10 см³ - 2 шт.

50 см³ - 2 шт.

4.1.7 Бюретка не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29251-91 вместимостью:

25 см³ - 1 шт.

4.1.8 Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью:

10 см³ - 1 шт.

50 см³ - 1 шт.

100 см³ - 1 шт.

250 см³ - 1 шт.

500 см³ - 1 шт.

1000 см³ - 1 шт.

4.1.9 Колбы конические по ГОСТ 25336-82 вместимостью:

250 см³ - 3 шт.

4.1.10 Колбы конические или плоскодонные по ГОСТ 25336-82 1-2 дм³ - 2 шт. вместимостью:

4.1.11 Стаканы химические по ГОСТ 25336-82 вместимостью:

50 см³ - 1 шт.

100 см³ - 1 шт.

250 см³ - 1 шт.

500 см³ - 1 шт.

1000 см³ - 1 шт.

4.1.12 Слянки с притертыми пробками (кислородные) для проб воды вместимостью 100-250 см³ (или слянки БПК).

4.1.13 Трубка хлоркальциевая по ГОСТ 25336-82

- 1 шт.

4.1.14 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82

- 2 шт.

4.1.15 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 7-10 см

- 1 шт.

4.1.16 Колба с тубусом (Бунзена) по ГОСТ 25336-82 вместимостью - 1 шт. 0,25-0,5 дм³

4.1.17 Воронка Бюхнера № 1 или 2 по ГОСТ 9147-80

- 1 шт.

4.1.18 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.19 Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.

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

4.1.21 Насос вакуумный любого типа.

4.1.22 Палочка стеклянная

4.1.23 Шпатель (стеклянная лопатка).

4.1.24 Кюветы фотографические или кристаллизатор.

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

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

4.2 Реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

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

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

4.2.3 Калий двуххромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч. или калий двуххромовокислый, стандарт-титр с молярной концентрацией количества вещества эквивалента (КВЭ) 0,1 моль/дм³ по ТУ 6-09-2540-72.

4.2.4 Натрий серноватистоокислый (натрия тиосульфат) 5-водный по ГОСТ 27068-86, ч.д.а. или натрий серноватистоокислый (тиосульфат), стандарт-титр с молярной концентрацией КВЭ 0,1 моль/дм³ по ТУ 6-09-2540-72.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4.2.15 Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

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

4.2.17 Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87.

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

4.2.19 Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-118-761.

4.2.20 Фильтры обеззоленные "белая лента" и "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-86. Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

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

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений БПК₅ в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах.

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

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

6.4 Дополнительные требования по экологической безопасности не предъявляются.

7 Требования к квалификации операторов

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

8 Условия выполнения измерений

8.1 При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:
температура окружающего воздуха (22 ± 5) °C;
атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
влажность воздуха не более 80% при 25 °C;
напряжение в сети (220 ± 10) В;
частота переменного тока в сети питания (50 ± 1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05-85 и ГОСТ Р 51592-2000. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04-81 и ГОСТ Р 51592-2000.

Значение БПК₅, которое определяется в результате анализа, в значительной степени зависит от особенностей химических и биохимических процессов, протекающих в пробе в промежутке времени между ее отбором и началом анализа. Пробы для определения БПК₅ консервировать не допускается. Поэтому пробу необходимо обрабатывать сразу же после отбора, как описано в разделе 11. Если это невозможно, то отбирают пробу воды в посуду темного стекла, заполняя склянку под горло и хранят при температуре не выше 4 °C не более 4 ч.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор хлорида (сульфата) марганца

210 г хлорида марганца ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) или 260 г сульфата марганца ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) или 290 г сульфата марганца ($\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 300-350 см³ дистиллированной воды, фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доливают дистиллированной водой до метки на колбе. Хранят в плотно закрытой склянке.

10.1.2 Щелочной раствор иодида калия (или натрия)

15 г иодида калия или 18 г иодида натрия ($\text{NaI} \cdot \text{H}_2\text{O}$) растворяют в 20 см³, а 50 г гидроксида натрия - в 50 см³ дистиллированной воды. Полученные растворы смешивают в мерной колбе вместимостью 100 см³ и доводят объем дистиллированной водой до метки на колбе. При наличии мути раствор фильтруют. Хранят в склянке из темного стекла с плотной резиновой пробкой.

10.1.3 Раствор соляной кислоты 2:1 (по объему)

340 см³ концентрированной соляной кислоты добавляют к 170 см³ дистиллированной воды.

Вместо раствора соляной кислоты 2:1 (по объему) во всех случаях можно использовать раствор серной кислоты 1:4 (по объему). Для его приготовления 100 см³ концентрированной серной кислоты добавляют к 400 см³ дистиллированной воды.

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

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

10.1.4 Раствор крахмала, 0,5%-ный

0,5 г крахмала взбалтывают с 15-20 см³ дистиллированной воды. Суспензию постепенно приливают к 80-85 см³ кипящей дистиллированной воды и кипятят еще 2-3 мин. После охлаждения раствора его консервируют добавлением 2-3 капель хлороформа или нескольких кристалликов салициловой кислоты.

Раствор используют до помутнения.

10.1.5 Раствор дихромата калия с молярной концентрацией количества вещества эквивалента (КВЭ) 0,0200 моль/дм³

При использовании стандарт-титра (4.2.3) последний переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки. Затем пипеткой с одной отметкой отбирают 50 см³ полученного раствора, переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Для приготовления стандартного раствора из навески при отсутствии стандарт-титра 0,4904 г дихромата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при 105 °C в течение 1-2 ч, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в

дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки на колбе. Хранят в склянке с притертой пробкой в темном месте не более 6 мес.

10.1.6 Раствор тиосульфата натрия с молярной концентрацией КВЭ 0,02 моль/дм³

При использовании стандарт-титра (4.2.4) последний переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки. Затем пипеткой с одной отметкой отбирают 50 см³ полученного раствора, переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Для приготовления стандартного раствора из навески при отсутствии стандарт-титра 2,5 г тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки на колбе.

В качестве консерванта к полученному раствору добавляют 3 см³ 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 гидроксидом калия или гидроксидом натрия.

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

10.1.7 Фосфатный буферный раствор с pH 7,2

4,25 г дигидрофосфата калия (KH_2PO_4), 14,25 г гидрофосфата калия ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 8,85 г гидрофосфата натрия (Na_2HPO_4) или 22,3 г гидрофосфата натрия ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) и 0,85 г хлорида аммония (NH_4Cl) растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см³, доводят объем до метки и перемешивают.

10.1.8 Раствор сульфата магния, 1,1%-ный

11,25 г сульфата магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 500 см³ дистиллированной воды.

10.1.9 Раствор хлорида кальция, 2,7%-ный

28,2 г хлорида кальция ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (или 13,8 г CaCl_2) растворяют в 500 см³ дистиллированной воды.

10.1.10 Раствор хлорида железа, 0,015%-ный

0,13 г хлорида железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 500 см³ дистиллированной воды.

10.1.11 Вода для разбавления проб

Разбавляющую воду готовят в день применения из дистиллированной воды с температурой 20 °С, добавляя фосфатный буферный раствор, растворы сульфата магния, хлорида кальция и хлорида железа (10.1.7-10.1.10) из расчета по 1 см³ на 1 дм³. Затем насыщают воду кислородом воздуха интенсивным встряхиванием, после чего оставляют на 3-5 мин (до исчезновения мелких пузырьков воздуха) для установления равновесия.

Все растворы, необходимые для приготовления разбавляющей воды, хранят до появления в них осадка или до повышения значения БПК разбавляющей воды более 0,5 мг/дм³ (10.3).

10.1.12 Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм³

8,5 см³ концентрированной соляной кислоты добавляют к 92 см³ дистиллированной воды и перемешивают.

10.1.13 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

4 г гидроксида натрия растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

10.2 Проверка чистоты и очистка используемых реактивов и растворов

10.2.1 Иодид калия (натрия)

Для проверки чистоты 1 г иодида калия растворяют в 100 см³ свежeproкипяченной и охлажденной до комнатной температуры дистиллированной воды, приливают 10 см³ раствора соляной кислоты, проверенной на чистоту, и 1 см³ 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.

10.2.2 Раствор хлорида (сульфата) марганца

К 100 см³ свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воды добавляют 1 см³ раствора соли марганца, 0,2 г сухого иодида калия, 5 см³ раствора соляной кислоты, проверенных на чистоту, и 1 см³ раствора крахмала.

Отсутствие через 10 мин синей окраски указывает на чистоту реактива. В противном случае для очистки раствора на каждые 100 см³ его добавляют около 1 г безводного карбоната натрия, хорошо перемешивают, отстаивают в течение суток, а затем фильтруют через бумажный фильтр "синяя лента".

10.2.3 Раствор кислоты (соляной или серной)

К 50 см³ дистиллированной воды добавляют 1 см³ раствора крахмала, 1 г проверенного на чистоту иодида калия и 10 см³ раствора соляной кислоты.

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

10.3 Установление точной вместимости кислородных склянок

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

Затем наполняют ее дистиллированной водой до краев и закрывают стеклянной пробкой так, чтобы под пробкой не оставалось пузырьков воздуха. Обтирают склянку досуха и снова взвешивают с точностью до 0,01 г. Дистиллированную воду также выдерживают в комнате для взвешивания не менее 30 мин и измеряют ее температуру.

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

10.4 Определение точной концентрации раствора тиосульфата натрия

В колбу для титрования вносят 80-90 см³ дистиллированной воды, 10 см³ раствора дихромата калия, 0,0200 моль/дм³ КВЭ, добавляют 1 г сухого иодида калия и 10 см³ раствора соляной кислоты. Раствор перемешивают, выдерживают 5 мин в темном месте и титруют раствором тиосульфата натрия до светло-желтой окраски. Затем добавляют 1 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Повторяют титрование и, если расхождение между значениями объемов титранта не более 0,05 см³, за результат принимают их среднее.

В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,05 см³.

Точную молярную концентрацию КВЭ тиосульфата натрия в растворе рассчитывают по формуле

$$C_m = \frac{C_o \cdot V_o}{V_m}, \quad (1)$$

где C_m - молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³ КВЭ;

C_o - молярная концентрация раствора дихромата калия, моль/дм³ КВЭ;

V_m - объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см³;

V_o - объем раствора дихромата калия, взятый для титрования, см³.

11 Выполнение измерений

11.1 Заполнение и инкубация склянок

Если проба не содержит визуально заметного количества взвешенных веществ, 1,0-1,4 дм³ ее помещают в достаточно большую (2 дм³) колбу, устанавливают рН в пределах 6-8 по универсальной индикаторной бумаге добавлением раствора соляной кислоты или гидроксида натрия 1 моль/дм³ и доводят температуру пробы до (20±1) °С, нагревая (при помощи водяной бани) или охлаждая ее (под струей водопроводной воды). Затем энергично взбалтывают пробу не менее 10 мин, чтобы насытить ее кислородом. Насыщение пробы кислородом можно также осуществить, пропуская через нее воздух с помощью аквариумного микрокомпрессора. После завершения процедуры насыщения пробу следует оставить на 3-5 мин для удаления избытка воздуха (до отсутствия поднимающихся к поверхности мелких пузырьков).

Если проба содержит грубую взвесь, ее наливают в склянку (лучше, цилиндр) вместимостью не менее 1 дм³ и отстаивают 0,5-1 ч. После отстаивания отбирают сифоном осветлившийся средний слой воды в колбу для насыщения кислородом. Если пробу отстаиванием в течение часа осветлить не удастся, ее фильтруют через бумажный фильтр "белая лента". Всегда в результатах анализа следует указывать принятый способ предварительной обработки воды.

Подготовленную пробу наливают в 3 сухие кислородные склянки, заполняя их до края так,

чтобы внутри склянки не образовывалось пузырьков. В одной из 3-х склянок сразу же фиксируют и определяют концентрацию растворенного кислорода (10.2). Время между аэрацией пробы и фиксированием кислорода при определении его концентрации не должно быть более 15 мин.

Две другие склянки закрывают, помещают пробками вниз в наполненную дистиллированной водой фотографическую кювету или кристаллизатор (гидрозатвор) и устанавливают в термостат. При использовании склянок БПК колпачок заполняется той же пробой. Склянки выдерживают при отсутствии доступа света в термостате при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 5 суток. По истечении этого срока в инкубированных склянках определяют концентрацию неизрасходованного растворенного кислорода (11.2).

11.2 Определение растворенного кислорода

Сразу же после заполнения склянки (или после инкубации) фиксируют растворенный кислород, для чего в склянку с пробой воды вводят отдельными пипетками 1 см^3 (при вместимости склянки до 150 см^3) или 2 см^3 (при вместимости более 150 см^3) раствора хлорида (сульфата) марганца и 1 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 поднимают вверх по мере истечения реактива из нее. Затем быстро закрывают склянку стеклянной пробкой таким образом, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха, и содержимое тщательно перемешивают 15-20-кратным переворачиванием склянки до равномерного распределения осадка в воде по всему объему склянки. Склянки с зафиксированным в них кислородом помещают в темное место для отстаивания (на время не менее 10 мин и не более 24 ч).

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

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

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

11.3 Разбавление проб

Если предполагается, что значение БПК₅ будет больше 6 мг/дм^3 , то растворенного кислорода может не хватить для окисления органического вещества пробы. В этом случае исходную пробу разбавляют. Для разбавления используют воду, подготовленную в соответствии с 10.1.11.

В зависимости от предполагаемого значения БПК₅ при разбавлении для выбора объема пробы анализируемой воды руководствуются таблицей 2.

Таблица 2 - Рекомендуемое разбавление проб анализируемой воды при определении БПК₅

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

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

Если значение БПК₅ совершенно неизвестно, следует делать несколько последовательных разбавлений, например 1:1, 1:4, 1:9, то есть в 2, 5, 10 раз, соответственно.

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

цилиндром (более 50 см³). Затем поступают в соответствии с 11.1.

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

Если при определении БПК₅ проводили разбавление проб, следует одновременно заполнить 4 кислородные склянки водой для разбавления проб (10.1.11). В двух из них сразу же определяют концентрацию растворенного кислорода, а две другие помещают в термостат вместе с партией анализируемых проб и определяют в них концентрацию растворенного кислорода после инкубации. Разница средней концентрации кислорода в исходных и инкубированных пробах разбавляющей воды не должна превышать 0,5 мг/дм³.

Полученную поправку учитывают при расчете значения БПК₅ (12.2). При более высоком значении БПК₅ разбавляющей воды результаты определения будут недостоверны, и следует заменить воду для разбавления более чистой, повторить отбор проб и определение БПК₅.

11.4 Подготовка проб при наличии в воде активного хлора

К пробам, подвергавшимся обработке хлором или хлорной известью и содержащим активный хлор, перед началом определения БПК₅ добавляют необходимый для его полного восстановления объем раствора тиосульфата натрия, который определяют следующим образом.

В колбу для титрования вносят 100 см³ анализируемой воды, 1 г сухого иодида калия, 10 см³ раствора соляной кислоты, тщательно перемешивают и титруют раствором тиосульфата натрия до светло-желтого цвета, а затем после добавления 1 см³ раствора крахмала - до полного обесцвечивания.

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

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию растворенного в воде кислорода находят по формуле

$$X = \frac{M \cdot C_m \cdot V_m \cdot V \cdot 1000}{50 \cdot (V - V_1)}, \quad (2)$$

где X - массовая концентрация растворенного кислорода анализируемой пробе воды, мг/дм³;

C_m - концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³ эквивалента;

V_m - объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см³;

V - вместимость кислородной склянки, см³;

V_1 - суммарный объем растворов хлорида марганца и иодида калия, добавленных в склянку при фиксации растворенного кислорода, см³;

M - масса КВЭ кислорода, равная 8 мг/ммоль.

12.2 Биохимическое потребление кислорода БПК₅, мг/дм³, для неразбавленных проб (или БПК₅^Р, мг/дм³, для разбавляющей воды) находят по формуле

$$\text{БПК}_5 = X_n - X_k \text{ или } \text{БПК}_5^P = X_n - X_k, \quad (3)$$

где X_n - массовая концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды (или разбавляющей воды) до инкубации, мг/дм³;

X_k - массовая концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды (или разбавляющей воды) после 5 сут инкубации, мг/дм³.

12.3 Биохимическое потребление кислорода БПК₅, мг/дм³, для подвергавшихся разбавлению проб находят по формуле

$$\text{БПК}_5 = (X_n - X_k) \cdot P - \text{БПК}_5^P (P - 1), \quad (4)$$

где X_n - концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды до инкубации, мг/дм³;

X_k - концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды после 5 сут инкубации, мг/дм³;

БПК₅^Р - биохимическое потребление кислорода в пробах разбавляющей воды, мг/дм³;

P - степень разбавления пробы, равная 1000/ V , где V - объем анализируемой воды в 1 дм³ смеси после разбавления пробы.

12.4 За результат БПК₅ принимают среднее арифметическое результатов измерения в двух склянках, подвергавшихся инкубации, если расхождение между ними не превышает величины предела повторяемости. В противном случае проводят повторное титрование аликвоты пробы, как описано в 11.2. Если и в этом случае расхождение превышает допустимое, результат определения признают недостоверным.

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

$$X \pm \Delta \quad (P = 0,95), \quad (5)$$

где Δ - характеристика погрешности измерения для данной величины БПК₅, мг/дм³ (таблица 1).

12.5 Допустимо представлять результат в виде:

$$X \pm \Delta_x \quad (P = 0,95) \text{ при условии } \Delta_x < \Delta. \quad (6)$$

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

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

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Контроль качества результатов измерений методики в лаборатории предусматривает:

- 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, погрешности, внутрилабораторной прецизионности).

13.2 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.2.1 Для оперативного контроля отбирают пробу воды и делят ее на две части. В одной части определяют величину БПК₅ X , и если эта величина не превышает 6 мг/дм³, то во вторую часть делают добавку аттестованного раствора, приготовленного из ГСО БПК₅, и определяют величину БПК₅ (X'). Если величина БПК₅ в первой части больше 6 мг/дм³, пробу разбавляют и затем делают добавку.

13.2.2 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

13.2.3 Результат контрольной процедуры K_k , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_k = |X' - X - C|, \quad (8)$$

где X' - результат контрольного измерения величины БПК₅ в пробе с известной добавкой, мг/дм³;

X - результат контрольного измерения величины БПК₅ в рабочей пробе мг/дм³;

C - величина добавки, мг/дм³.

13.2.4 Норматив контроля погрешности K , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{\Delta X'})^2 + (\Delta_{\Delta X})^2}, \quad (9)$$

где $\Delta_{\Delta X'}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие величине БПК₅ в пробе с добавкой, мг/дм³;

$\Delta_{\Delta X}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие величине БПК₅ в рабочей пробе, мг/дм³.

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

13.2.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (10)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

14 Проверка 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 раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 или МИ 2881-2004.

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