

**МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Председателя

Государственного комитета РФ

по охране окружающей среды

А. А. Соловьянов

11 марта 1997 г.



КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
БИОХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ПОСЛЕ
n – ДВЕЙ ИНКУБАЦИИ (БПК_{полн}) В ПОВЕРХНОСТНЫХ
ПРЕСНЫХ, ПОДЗЕМНЫХ (ГРУНТОВЫХ), ПИТЬЕВЫХ,
СТОЧНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ**

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97

(ФР.1.31.2007.03796)

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**

**МОСКВА 1997 г.
(издание 2004 г.)**

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Минприроды РФ.

Главный метролог Минприроды РФ

С.В.Маркин

Начальник



Г.М.Цветков

Разработчик:

Федеральное бюджетное учреждение «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)

Адрес: 117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39 А

Телефон/факс: (495) 229-50-38; тел.(495)943-2-944

E-mail: info@fcao.ru

www.fcao.ru

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельств о метрологической аттестации № 224.01.02.042/2004 и № 224.01.02.049/2004 в МВИ внесены изменения (Протокол № 1 заседания ИТК ФГУ «ФЦАМ» МПР России от 03.03.2004).

НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений биохимического потребления кислорода после *n*-дней инкубации (БПК_{полн.}) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах.

Для анализа с содержанием БПК_{полн.} выше 300 мг/дм³ проводят дополнительные разбавления.

Диапазон измеряемых концентраций биохимического потребления кислорода от 0,5 до 1000 мг О₂/дм³.

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

1.1. Метод определения биохимического потребления кислорода основан на способности микроорганизмов потреблять растворенный кислород при биохимическом окислении органических и неорганических веществ в воде.

1.2. Биохимическое потребление кислорода определяют количеством кислорода в мг/дм³, которое требуется для окисления находящихся в воде углеродосодержащих органических веществ, в аэробных условиях в результате биохимических процессов.

За полное биохимическое потребление кислорода (БПК_{полн.}) принимается окончательная минерализация биохимически окисляющихся органических веществ до начала процесса нитрификации (появление нитритов в исследуемой пробе в концентрации 0,1 мг/дм³).

1.3. По разности содержания растворенного кислорода в обогащенной растворенным кислородом и зараженной аэробными микроорганизмами исследуемой воде до и после инкубации в стандартных условиях устанавливается значение БПК. Разбавлением исследуемой воды обеспечивается достаточное содержание кислорода для его потребления микроорганизмами.

ИИД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ^сВнесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания ИТК ФГУ "ИЗЖА" МПР России от 30 мая 2001 г.

1.4. Метод заключается в разбавлении исследуемой пробы различными объемами специально приготовленной разбавляющей воды с большим содержанием растворенного кислорода, зараженной аэробными микроорганизмами, с добавками, подавляющими нитрификацию.

Уменьшение содержания кислорода за определенный период инкубации в темном месте, при контрольной температуре, в полностью заполненной и герметически закрытой пробкой склянке, обусловлено, главным образом, протекающими в аэробных условиях бактериальными биохимическими процессами, которые приводит к минерализация органического вещества. Время, необходимое на полную минерализацию, зависит от природы органического вещества. После измерения концентрации растворенного кислорода до и после инкубационного периода рассчитывается масса кислорода, поглощенного из одного дм^3 воды. Величина уменьшения кислорода в склянке, умноженная на степень разведения, дает численную величину БПК, выраженную в $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$.

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при определении растворенного кислорода Иодометрическим методом

Диапазон измерений, $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_d , %
от 0,5 до 5,0 вкл.	26	13	13
св. 5,0 до 100 вкл.	13	6	6
св. 100 до 300 вкл.	9	4	4

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ^аВнесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

Таблица 2

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при определении растворенного кислорода амперометрическим методом

Диапазон измерений, мгО ₂ /дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ _р , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ _в , %
от 0,5 до 200 вкл.	14	4	5
св. 200	12	2	3

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.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Термостат с водяным охлаждением, обеспечивающий постоянную температуру 20 ±1 °С марки ОН-1125;

^атермометр от 0 до 100°С 2-го класса точности по ГОСТ 28498;^б

весы лабораторные 2 класса точности, ГОСТ 24104;

^ввесы технические 4-го класса точности, ТУ 25-06-385-77 или аналоги;^г

сушильный электрический шкаф;

холодильник для хранения проб, обеспечивающий температуру 2±4°С;

аппараты для встряхивания типа АБУ-1, АБУ-6п, АБУ-10р ТУ 64-1-1081;

БПК-тестер или оксиметр любой модификации, позволяющий воспроизводить метрологические характеристики, приведенные в таблице 2;

меналка магнитная, ТУ 25-11-834-73;

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ^аВнесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

плитка электрическая, ГОСТ 14919;
насос вакуумный любого типа;
аквариумный микрокомпрессор АЭН, ТУ 16-064, 011;
аппарат для дистилляции воды, ТУ 64-1-2-2718;
колбы плоскодонные узкогорлые (ГОСТ Р 50222^{с)} с пришлифованной стеклянной пробкой (конусы по ГОСТ Р 50222^{с)} вместимостью 250 см³, калиброванные с точностью до 0,1 см³;
эксикаторы диаметром 140, 190, 250 мм, ГОСТ 25336;
вставки для эксикаторов диаметром 128, 175, 230 мм, ГОСТ 9147;
мензурки или цилиндры мерные вместимостью 25; 50; 250, 1000 см³, ГОСТ 1770;
пипетки 2 класса точности вместимостью 10,0; 20,0; 50,0; 100,0 см³, ГОСТ 29169^{с)};
бюретки 1 класса точности, ГОСТ 29251^{с)};
колбы мерные 100; 250 ;500; 1000 см³, 1-го класса точности, ГОСТ 1770;
колбы конические ТС, ТХС вместимостью 250 и 500 см³, ГОСТ 25336;
воронки лабораторные В-75-110 ХС; В-100-150 ХС, ГОСТ 25336;
воронка Бюхнера 1(2), ГОСТ 9147;
колба с тубусом 1-500, ГОСТ 25336;
трубки хлоркальциевые ТХ-П-1-17(25), ГОСТ 25336;
стаканчики для взвешивания (бюксы), ГОСТ 25336;
склянки и банки стеклянные с винтовым горлом, с прокладкой и крышкой или с притертой пробкой для отбора и хранения проб и реактивов вместимостью 500; 1000; 1500^{с)}; 2000 см³, ТУ 6-19-6-70;
флаконы и банки цилиндрические полистиленовые с навинчивающимися крышками для отбора и хранения проб и реактивов вместимостью 100; 250; 500; 1000; 2000 см³, ТУ 6-19-45-74;
бумажные фильтры обеззоленные «синяя лента», ТУ 6-09-1678;
фильтры стеклянные класса ПОР-40, ГОСТ 23336;
ткани шелковые (мельничный газ) № 19-25, ГОСТ 4403;
кислота соевая, ГОСТ 3118;
кислота серная, ГОСТ 4204;
вода дистиллированная, ГОСТ 6709;
крахмал растворимый картофельный, ГОСТ 10163;
калий фосфорнокислый двузамещенный 3-водный, ГОСТ 2493;

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ^{с)}Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

аммоний хлористый, ГОСТ 3773;
калий двухромовокислый, ГОСТ 4220⁶⁴
натрия азид,
натрий двууглекислый, ГОСТ 4201;
натрий сернистокислый, ГОСТ 195, стандарт-титр, ТУ 6-09-2540;
натрий едкий, ГОСТ 4328;
железо (III) хлористое 6-водное, ГОСТ 4147;
натрий фосфорнокислый двузамещенный 12-водный, ГОСТ 4172;
калий фосфорнокислый однозамещенный, ГОСТ 4198;
калий гидроксид, ТУ 6-09-5-2322;
калий йодистый, ГОСТ 4232;
кальций хлористый, ГОСТ 4460;
сульфаминовая кислота, ТУ 6-09-2437;
медь сернистая 5-водная, ГОСТ 4165;
хлороформ, ГОСТ 20015;
магний сернистый 7-водный, ГОСТ 4523;
тиомочевина, ГОСТ 6344;
глюкоза ч.д.а., ГОСТ 6038;
глутаминовая кислота ч.д.а., ТУ 6-09-07-1091;

Реактивы для определения концентрации растворенного кислорода йодо-метрическим методом:

марганец хлористый 4-водный, ГОСТ 612 или
марганец сернистый 5-водный или 7-водный, ГОСТ 435;
натрий сернистокислый 5-водный, ГОСТ 27068, или
стандарт-титр 0,1 моль/дм³ эквивалента, ТУ 6-09-2540;
натрий углекислый, ГОСТ 83;

натрий хлорноватистый с содержанием активного хлора не менее 3 %, или известь медицинская;

натрий сернистый, ГОСТ 4166;
калий фтористый, ГОСТ 20849;
калий роданистый, ГОСТ 4139.

Все реактивы должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

Примечание: Допускается использовать средства измерений, испытательное и вспомогательное оборудование с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных, в том числе импортные.

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

ИИД Ф 14.1:2:3:4.123-97⁶⁵ Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания ВТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, освоивший данную методику.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

температура окружающего воздуха (20 ± 5) °С;
атмосферное давление $(84,0-106,7)$ кПа $(630-800)$ мм рт.ст);
относительная влажность не более 80 % при $t = 25$ °С;
напряжение сети (220 ± 10) В;
частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб"^а.

7.1. Подготовка посуды для отбора проб и анализа

Используется полиэтиленовая посуда, а при наличии в воде нефти, углеводородов, моющих средств и пестицидов используются банки из темного стекла.

Посуда для отбора проб и анализа должна быть химически чистой. Она промывается смесью бихромата калия и серной кислоты (хромовой смесью), тщательно водопроводной водой, затем 3-4 раза дистиллированной водой. *Не разрешается пользоваться поверхностно-активными веществами и органическими растворителями.*

Посуду для отбора проб сушат на воздухе, а используемую для анализа, за исключением мерной, сушат в сушильном шкафу при 160°С в те-

ИИД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ^аВнесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

чение 1 часа. Запрещается сушить колбы на колышках. Сосуды для отбора проб должны быть четко промаркированы.

Колбы для инкубации на определение БПК объемом 250 см³ должны быть откалиброваны с точностью до 0,1 см³. Колбу 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 на объем следует разделить при температуре воды 15 °С - на 0,998, при 20 °С - на 0,997 и при 25 °С - на 0,996.

Химически чистая посуда для определения БПК должна храниться с закрытыми стеклянными притертыми пробками или завинчивающимися крышками.

7.2. Отбор проб

7.2.1. Для отбора глубинных проб воды из озер, водохранилищ, прудов и рек следует использовать батометры системы Молчанова, Рутнера или Скадовского-Зернова.

Для отбора проб поверхностных пресных вод с глубины не более 0,5 м используется бутыл с привязанной пробкой, которую помещают в футляр или пробоотборник с грузом. Футляр снабжен петлей, к которой привязывают веревку с размеченными отрезками, указывающими глубину погружения. На требуемой глубине, с помощью привязанной к пробке веревки выдергивают пробку из горла бутылки. После заполнения бутылки водой (на поверхности воды не появляются пузырьки воздуха) ее поднимают на поверхность.

7.2.2. Пробы сточной воды с глубины 0,5 м отбираются пробоотборником любого типа.

7.2.3. Отбор природных и сточных вод следует производить в местах наибольшего перемешивания.

7.2.4. На очистных сооружениях отбирать пробы для анализа на БПК следует до системы хлорирования, т.к. активный хлор является мешающим определению веществом. Если необходимо проанализировать пробу после хлорирования, следует удалить из исследуемой воды свободный хлор (см. раздел 7.8.3).

7.2.5. При взятии проб измеряют температуру воды. Для этого⁹ используют термометр от 0 до 100 °С, 2-го класса точности по ГОСТ

Инд Ф 14.1:2:3:4.123-97 ⁹*Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

28498⁶. Для определения температуры на месте взятия пробы, 1 дм³ воды наливают в склянку, нижнюю часть термометра погружают в воду и через 5 мин отсчитывают показания, держа его вместе со склянкой на уровне глаз. Точность определения ±0,5 °С.

7.2.6. Не допускается консервирование проб, предназначенных для определения в них БПК.

7.2.7. Отобранные пробы наливают, предварительно ополаскивая отбираемой водой, в банки или флаконы объемом 1,5 дм³, заполняя их до краев и закрыв без пузырей воздуха пришлифованными стеклянными пробками или полиэтиленовыми крышками. Под полиэтиленовые крышки подкладываются тефлоновые или из алюминиевой фольги прокладки. Пробы упаковываются в деревянные ящики для перепоски проб и прокладываются бумагой или ветошью. При транспортировке не держать пробы на свету.

7.2.8. При отборе пробы составляется протокол по утвержденной форме, в котором указывается цель пробоотбора, число, время, место отбора пробы, температура воды, предполагаемые загрязняющие вещества, номер пробы, ФИО отбравшего. На бутылку наклеивается этикетка с указанием номера пробы, места и даты отбора.

7.3. Хранение проб

Необходимо анализировать пробы тотчас же после отбора. В том случае, если обработать пробу сразу после отбора невозможно, ее следует хранить не более 24 часов при температуре 4 °С.

7.4. Предварительная обработка пробы

БПК определяют в натуральной (взболтанной) пробе при осуществлении экоаналитического контроля за соблюдением нормативов качества.

БПК определяют в отстаивной и фильтрованной пробе при осуществлении производственного контроля за эффективностью технологического процесса очистки сточных вод на разных стадиях.

7.4.1. *Определение в натуральной (взболтанной) пробе.* В лаборатории перед началом определения проба тщательно перемешивается (с помощью встряхивающего аппарата или вручную).

7.4.2. *Определение после отстаивания.* Проба отстаивается в цилиндрах в течение 2 часов. Сифоном отбирают в бутылку для анализа верхние 3/4 прозрачного слоя жидкости над осадком, не захватывая взмученный осадок.

7.4.3. *Определение в фильтрованной пробе.* Проба тщательно перемешивается и фильтруется через обеззоленный фильтр «синяя лента».

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ⁶Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

7.5. Приготовление разбавляющей воды и растворов

Дистиллированная вода, применяемая для приготовления всех растворов и разбавляющей воды, не должна содержать веществ, влияющих на определение БПК (меди более $0,01 \text{ мг/дм}^3$, цинка более 1 мг/дм^3 , свободного хлора, хлорамина, органических веществ и кислот). Дистиллированную воду для приготовления разбавляющей воды хранят тщательно защищенной от какого бы то ни было загрязнения при температуре 20°C . Сосуды для этой воды нельзя использовать для других целей.

7.5.1. Разбавляющую воду готовят из дистиллированной воды, полученной накануне анализа, выдержанной при температуре 20°C ; ее насыщают кислородом воздуха, аэрируя до концентрации растворенного кислорода не менее 8 мг/дм^3 и не более 9 мг/дм^3 . Можно обогащать кислородом воду длительным встряхиванием бутылки, наполненной на $2/3$ дистиллированной водой.

В день применения в разбавляющей воде измеряют содержание растворенного O_2 , затем добавляют $0,3 \text{ г/дм}^3$ бикарбоната натрия для доведения pH до оптимальных значений.

pH разбавляющей воды должна быть в диапазоне $7,0-8,0$.

В разбавляющую воду добавляют фосфорные и аммонийные соли, гексагидрат хлорида железа, хлорид кальция и сульфат магния для создания устойчивой буферной системы, которая позволяет поддерживать постоянное значение pH в течение любого времени инкубации, не изменяющегося при выделении CO_2 (продукт метаболизма бактерий).

7.5.1.1. Растворы солей для приготовления разбавляющей воды.

Фосфатный буферный раствор pH = 7,2.

$8,5 \text{ г}$ однозамещенного фосфорнокислого калия (KH_2PO_4), $21,75 \text{ г}$ двузамещенного фосфорнокислого калия (K_2HPO_4), $33,4 \text{ г}$ двузамещенного фосфорнокислого натрия 12-водного ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) и $1,7 \text{ г}$ хлорида аммония (NH_4Cl) растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм^3 .

Сульфат магния.

$22,5 \text{ г}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а. растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до 1 дм^3 .

Хлорид железа.

$0,25 \text{ г}$ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а. растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до 1 дм^3 .

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ⁶⁾Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания ИТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

Хлорид кальция.

27,5 г CaCl_2 ч.д.а. безводного растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до 1 дм³.

Растворы хранят в темноте, при комнатной температуре не более месяца. Не используют при появлении осадка.

В день анализа к 1 дм³ разбавляющей воды прибавляют 1 см³ фосфатного буферного раствора, 1 см³ раствора сульфата магния, 1 см³ раствора хлорида кальция, 1 см³ раствора хлорида железа.

7.5.1.2. Заражение микрофлорой.

В разбавляющую воду в день анализа добавляют бактериальную затравку. (При анализе сточных вод сооружений биологической очистки такой затравки не требуется). Бактериальную затравку добавляют при исследовании искусственно приготовленных растворов, производственных сточных, олиготрофных поверхностных пресных, грунтовых, глубоко очищенных и обеззараженных сточных вод.

Бактериальная затравка может отбираться из разных источников, при приготовлении разбавляющей воды используется один из предлагаемых вариантов:

а) Сточные воды с городских сооружений биологической очистки, отобранные после песколовок. Добавляют 0,3-1,0 см³ на 1 дм³ разбавляющей воды.

б) Аквариумная вода. Добавляют 5,0-10,0 см³ на 1 дм³ разбавляющей воды.

в) Речная вода. Добавляют 10,0-20,0 см³ на 1 дм³ разбавляющей воды.

7.5.1.3. Подавление нитрифицирующих бактерий.

Наличие нитрификации в поверхностных пресных, биологически очищенных и слабо загрязненных сточных водах может существенно исказить результат определения БПК. Для подавления нитрификации в день анализа в разбавляющую воду добавляют ингибитор - раствор тиомочевины или аллилтиомочевины - так, чтобы концентрация его в разбавляющей воде составляла 0,5 мг/дм³, для чего 1 см³ раствора тиомочевины добавляют на каждый 1 дм³ разбавляющей воды.

7.5.1.4. Проверка степени чистоты разбавляющей воды холодным опытом.

При определении БПК₅ или БПК_{полн} четыре кислородные колбы заполняют разбавляющей водой, в двух определяют кислород сразу в день

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ⁶Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

исследования ("нулевой" день), время между разбавлением пробы и определением кислорода в "нулевой" день не должно превышать 15 мин. В остальных двух колбах, которые помещают в термостат вместе с анализируемыми пробами, - через 5 суток.

Разница средней концентрации кислорода в пробе холостого опыта-нулевого дня и через 5-суточный срок инкубации не должна превышать $0,5 \text{ мг/дм}^3$ кислорода.

7.5.2. Приготовление растворов

7.5.2.1. Йодистый калий, 10 %-ный водный раствор.

Навеску 10 г KI помещают в коническую колбу, растворяют в 90 см^3 дистиллированной воды.

7.5.2.2. Серная кислота, водный раствор 1:50.

1 часть концентрированной серной кислоты осторожно добавляют к 50 частям дистиллированной воды, перемешивают.

7.5.2.3. Сульфит натрия, водный раствор 0,025 н.

Раствор сульфита натрия готовят из стандарт-титра разбавлением в четыре раза дистиллированной водой.

7.5.2.4. Тиомочевина, водный раствор.

Навеску 500 мг тиомочевины растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды.

7.5.2.5. Крахмал, 0,5%-ный водный раствор.

Растирают в ступке 5 г крахмала с небольшим количеством холодной дистиллированной воды. В кипящую дистиллированную воду объемом 1 дм^3 вливают растертый крахмал, постоянно перемешивают при кипячении 3-5 минут, затем охлаждают. В охлажденный раствор для консервации прибавляют салициловую кислоту - 1,25 г на 1 дм^3 раствора крахмала или 2-3 капли хлороформа. Срок хранения не более 2 недель.

7.5.2.6. Щелочной раствор йодида калия с азидом натрия.

В 700 см^3 дистиллированной воды растворяют 700 г KOH и 150 г KI, отдельно растворяют 10 г NaN₃ в 40 см^3 дистиллированной воды, оба раствора смешивают и доводят объем до 1 дм^3 , если раствор не прозрачен, его отстаивают, а затем сифонируют.

7.5.2.7. Соляная кислота, 0,5 моль/дм³ раствор.

40 см^3 концентрированной соляной кислоты ($d=1,19$) добавляют к 500 см^3 дистиллированной воды и доводят объем до 1 дм^3 .

7.5.2.8. Гидроксид натрия, 0,5 моль/дм³ раствор.

Навеску 20 г гидроксида натрия растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм³.

7.5.2.9. Сульфат меди, 10%-ный раствор.

1,0 г сульфата меди (в пересчете на безводную соль) растворяют в 9 см³ дистиллированной воды. Хранят в холодильнике⁶.

7.5.3. Приготовление растворов для определения растворенного кислорода йодометрическим методом

7.5.3.1. Раствор хлорида (сульфата) марганца.

210 г MnCl₂·4H₂O, или 260 г MnSO₄·5H₂O, или 290 г MnSO₄·7H₂O 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.

7.5.3.2. Щелочной раствор йодида калия (или натрия).

15 г KI (или 18 г NaI·2H₂O) растворяют в 20 см³, а 50 г NaOH - 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.

7.5.3.3. Раствор соляной кислоты (2:1).

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

Вместо раствора соляной кислоты можно использовать раствор серной кислоты (1:4). Для его приготовления 100 см³ концентрированной серной кислоты осторожно при перемешивании добавляют к 400 см³ дистиллированной воды.

Проверку чистоты растворов соли марганца, йодида калия (или натрия), соляной или серной кислоты и их очистку осуществляют как описано в п. 7.6.

7.5.3.4. Раствор тиосульфата натрия с концентрацией

0,02 моль/дм³ эквивалента.

При использовании стандарт-титра его растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см³, затем отбирают 50 см³ полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят объем дистиллированной воды до метки.

Для приготовления раствора из навески 2,5 г Na₂S₂O₃ · 5H₂O перено-

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ⁶Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

сят 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 вставленным в нее сифоном с бюреткой и хлоркальциевой трубкой, заполненной гравелированным КОН или NaOH.

Точную концентрацию раствора тиосульфата натрия определяют по п. 7.7 не реже 1 раза в неделю.

7.5.3.5. Фторид калия, 40 %-ный раствор.

40 г фторида калия растворяют в 60 см³ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

7.5.3.6. Смешанный раствор сульфата и гипохлорита натрия.

50 г сульфата натрия растворяют в 160 см³ 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 месяца.

При отсутствии готового раствора гипохлорита натрия его готовят из хлорной извести и карбоната натрия следующим образом: 35 г Na₂CO₃ растворяют в 85 см³ дистиллированной воды, к 50 г хлорной извести добавляют 85 см³ дистиллированной воды, тщательно размешивают, добавляют весь раствор карбоната натрия и вновь перемешивают, при этом масса загустевает, затем начинает разжижаться. Массу фильтруют через фильтр «синяя лента» на воронке Бюхнера. Полученный раствор гипохлорита натрия хранят в склянке из темного стекла в холодильнике.

Для определения содержания активного хлора в растворе гипохлорита натрия в коническую колбу вместимостью 250 см³ вносят 50 см³ дистиллированной воды, 1 см³ раствора гипохлорита, 1 г сухого KI, 10 см³ раствора соляной кислоты (2:1), тщательно перемешивают, выдерживают 5 минут в темном месте и титруют стандартным раствором тиосульфата натрия до появления светло-желтого окрашивания, затем после добавления 1 см³ раствора крахмала - до полного обесцвечивания.

Концентрацию активного хлора вычисляют по формуле:

$$C_{ак} = 3,45 \cdot C_T \cdot V_T$$

где $C_{ак}$ - концентрация активного хлора, %;

C_T - концентрация тиосульфата натрия, моль/дм³ эквивалента;

V_T - объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование

Инд Ф 14.1:2:3:4.123-97 ©Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

гипохлорита натрия, см³.

7.5.3.7. Смешанный раствор сульфата натрия и роданида калия.

50 г сульфата натрия и 2 г роданида калия растворяют в 200 см³ дистиллированной воды.

7.5.3.8. Сульфаминовая кислота, 40%-ный раствор.

4 г сульфаминовой кислоты растворяют в 10 см³ дистиллированной воды. Хранят в холодильнике.

7.6. Проверка чистоты и очистка используемых реактивов и растворов

7.6.1. Йодид калия (натрия).

Для проверки чистоты йодида калия 1 г KI растворяют в 100 см³ свежепрокипяченной и охлажденной до комнатной температуры дистиллированной воды, приливают 10 см³ раствора соляной кислоты (2:1) и 1 см³ раствора крахмала. Если в течение 5 минут голубая окраска не появляется, реактив пригоден для использования. В противном случае йодид калия должен быть очищен от свободного йода. Для этого 30-40 г KI помещают в воронку Бюхнера и промывают при перемешивании охлажденным до 3-5°C 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.

7.6.2. Раствор хлорида (сульфата) марганца.

К 100 см³ свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воды добавляют 1 см³ раствора соли марганца, 0,2 г сухого йодида калия (проверенного на чистоту), 5 см³ раствора соляной кислоты 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.

7.6.3. Раствор кислоты.

К 50 см³ дистиллированной воды добавляют 1 см³ раствора крахмала, 1 г сухого чистого йодида калия и 10 см³ 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.

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ©Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

7.7. Определение точной концентрации раствора тиосульфата натрия

В колбу для титрования вносят 80-90 см³ дистиллированной воды, 10 см³ стандартного раствора бихромата калия, добавляют 1 г сухого KI и 10 см³ раствора соляной кислоты. Раствор перемешивают, выдерживают 5 мин в темном месте и титруют раствором тиосульфата натрия до появления слабожелтой окраски. Затем добавляют 1 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Повторяют титрование и, если расхождение между величинами объемов титранта не более 0,05 см³, за результат принимают их среднее значение. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более чем на 0,05 см³.

Точную концентрацию раствора тиосульфата натрия находят по формуле:

$$C_T = \frac{C_d \times V_d}{V_T},$$

где C_T - концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³ эквивалента;

C_d - концентрация раствора бихромата калия, моль/дм³ эквивалента;

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

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

7.8. Устранение мешающих влияний

7.8.1. Перед определением БПК в натуральной пробе воду тщательно перемешивают. Таким образом предотвращают ошибку, вызванную изменением физических свойств грубодисперсных примесей или выпадением некоторых растворенных веществ в период между отбором пробы и ее обработкой.

7.8.2. Кислые или щелочные исследуемые воды нейтрализуют приготовленными растворами соляной кислоты или гидроксида натрия (до pH 7,0-9,0).

К пробе сточных вод прибавляют рассчитанное количество щелочи или кислоты. Требуемое количество определяют титрованием аликвотной части пробы соответствующим раствором.

7.8.3. При определении БПК очищенной сточной воды, подвергавшейся обработке хлором или хлорной известью, предварительно удаляют

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ⁶Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

избыток активного хлора. При содержании хлора не более $0,5 \text{ мг/дм}^3$ воде дают постоять 1-2 часа.

Воды, содержащие активный хлор более $0,5 \text{ мг/дм}^3$, перед определением обрабатывают сульфитом натрия, количество которого определяют титрованием. К 100 см^3 пробы добавляют 10 см^3 разбавленной серной кислоты, 10 см^3 раствора йодистого калия и титруют раствором сульфита натрия с применением раствора крахмала в качестве индикатора (п. 7.5.2).

К пробе для определения БПК добавляют эквивалентное количество раствора сульфита натрия, рассчитанное по результату титрования. Если проба содержит активный хлор, указанную обработку повторяют. Если активный хлор полностью устранен, то пробу используют для определения БПК.

7.8.4. Если анализу подвергается сточная вода, содержащая нитриты (промышленные сточные воды или воды после биохимической очистки), то перед определением БПК нитриты разрушают, добавляя щелочной раствор йодида калия с азидом натрия. Контролируют разрушение нитритов визуально по исчезновению слабозеленого окрашивания или с помощью фотоколориметра.

7.8.5. Пробы, содержащие большое количество водорослей или планктона, перед анализом фильтруют через мельничный газ (шелковое сито № 19-25). Результаты определения БПК в этих водах будут сомнительными.

8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Основные условия для получения достоверных результатов биохимического потребления кислорода - инкубация пробы при постоянной температуре 20°C без доступа воздуха и света.

Кроме основных условий при определении необходимо соблюдать следующие правила:

проба должна быть насыщена вначале опыта кислородом (около 8 мг/дм^3 при температуре 20°C);

потребление кислорода во время инкубационного периода должно быть около 50 % (минимальное потребление 2 мг/ дм^3);

остаточная концентрация кислорода после срока инкубации должна быть не менее 3 мг/ дм^3 .

8.1. Выполнение измерений без разбавления пробы

Относительно чистые речные и очищенные сточные воды с содержанием БПК₅ до 5 мг/дм^3 можно исследовать без разбавления.

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ⁶Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

Исследуемую воду наливают в лаборатории в бутылку не более чем на 2/3 объема, устанавливают температуру воды 20°C (нагреванием на водяной бане или охлаждением) и сильно встряхивают для насыщения кислородом до 8 мг/дм³. После этого сифоном исследуемой водой заполняют, слегка переполняя, необходимое количество кислородных колб. При определении БПК₅ наполняется шесть колб, при определении БПК_{сумм.} - шестнадцать. Предварительно каждую колбу оноласкивают приблизительно 30 см³ пробы. Наполненные кислородные колбы закрывают притертой пробкой так, чтобы внутри не оставалось пузырьков воздуха. В двух кислородных колбах тотчас же (не более 15 мин) определяют кислород.

Остальные колбы с испытуемой водой помещают в термостат. Можно применять специальные колбы, снабженные притертыми стеклянными колпачками. В последние наливают испытуемую воду, и они служат водяным затвором. Кислородные колбы хранят при температуре 20°C в темноте в течение необходимого времени инкубации, (при определении БПК₅ в течение 5 суток, а при определении БПК_{полн.} - до появления в пробе нитритов 0,1 мг/дм³). Для анализа пробы на нитриты можно наполнять испытуемой водой дополнительные склянки объемом 25 см³ и инкубировать их в тех же условиях. Через 2, 5, 7, 10, 15, 20 и 25 суток от начала инкубации вынимают из термостата по две колбы с испытуемой водой, определяют в них растворенный кислород и содержание нитритов.

В расчете используют результат содержания растворенного кислорода в той колбе, где остаточное содержание растворенного кислорода после срока инкубации не менее 3 мг/дм³ и потреблено около 50% кислорода. Если это условие выполняется в обеих колбах, вычисляют средний результат из двух колб.

8.2. Выполнение измерений с разбавлением пробы

Для загрязненных речных и сточных вод с БПК₅ выше 6 мгО₂/дм³ требуется предварительное разбавление пробы.

Определение производят в разбавленной пробе по разности содержания кислорода до и после инкубации в стандартных условиях.

Для разбавления пробы применяют искусственно приготовленную разбавляющую воду (п. 7.5).

При приготовлении разбавлений температура исследуемой пробы должна соответствовать температуре 18-20° С.

Для расчета необходимых разбавлений пробы следует ожидаемое содержание БПК в пробе разделить на 4-5 (поскольку в воде после инкубации при правильном разбавлении должно остаться 4-5 мг/дм³ кислорода).

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ^аВнесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

Если нельзя предположить ожидаемое БПК, необходимое разбавление рассчитывается по результатам определения бихроматной окисляемости (ХПК). Условно принимают биохимическое потребление кислорода 50% ХПК, а поскольку в воде после инкубации должно остаться 4-5 мг/дм³ кислорода, вычисленное значение (ХПК : 2) делят на 4 или 5. Полученный результат показывает, во сколько раз надо разбавить анализируемую воду.

Пробы, для которых нельзя примерно рассчитать величину БПК, берут в двух и более разбавлениях. Результаты, полученные при анализе проб с различным разбавлением, не должны быть одинаковыми. Наиболее достоверным является результат определения, при котором израсходовано около 50% первоначально содержащегося кислорода. При определении БПК в воде, содержащей большое количество промышленных сточных вод, могут возрастать значения БПК с увеличением степени разведения. В этих случаях берут максимальное значение БПК, которое получено при наибольшем разведении.

В мерную колбу вместимостью 1 дм³ наливают хорошо перемешанную испытуемую жидкость, отбирают пипеткой определенный объем и вносят в другую колбу (цилиндром отмеряются объемы больше 50 см³). Затем доливают до метки разбавляющей водой и хорошо перемешивают; полученную смесь сифоном, опущенным до дна колбы, наливают в шесть (если определяется БПК₅) или 16 (если определяется БПК_{полн.}) кислородные колбы объемом 250 см³, закрывают пробкой, следя за тем, чтобы внутри не осталось пузырьков воздуха. Затем оставшейся смесью заполняют колпачки от колб и, наклонив колбу, вставляют их в колпачки с водой, вытесняя из них воду, чтобы не осталось пузырьков воздуха. Для каждого разбавления заполняют две колбы.

В первых двух кислородных колбах немедленно определяют кислород. Все остальные колбы (4 при определении БПК₅ и 10 - 14 при определении БПК_{полн.}) помещают в термостат при 20°C для инкубации.

Через 2, 5, 7, 10, 15, 20 и 25 суток от начала инкубации вынимают из термостата по две колбы с испытуемой водой, определяют в них растворенный кислород и содержание нитритов. Нитриты определяют в воде, налитой в колпачок колбы, который снимают так же, как надевали.

Если в пробе начался процесс нитрификации, (что определяют по образованию нитритов в концентрации, превышающей 0,1 мг/дм³) определение БПК полное считают законченным. При появлении на пятые сутки следов нитритов следующее определение проводят через 5-8 суток. При отсутствии в лаборатории колб с шлифованными стеклянными колпачками для контроля процесса нитрификации в термостат можно ставить до-

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ⁶Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

полнительно наполненные испытуемой и разбавляющей водой 12 неградуированных склянок объемом 25 см³ и в них определять содержание нитритов по истечению установленного срока инкубации. Наиболее точным считается определение БПК в пробах, где нитрификация только началась.

9. РАСЧЕТ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БПК_n

9.1. Расчет БПК при определении без разбавления пробы

$$X = Cx_1 - Cx_2 ,$$

где X - величина БПК_n, мг/дм³ кислорода;

Cx_1 - содержание растворенного кислорода до инкубации, мг/дм³;

Cx_2 - то же, после инкубации, мг/дм³.

9.2. Расчет БПК при определении с разбавлением пробы

$$X = [(Cx_1 - Cx_2) - (Cy_1 - Cy_2)]N,$$

где X - величина БПК, мгО₂/дм³;

Cx_1 - содержание растворенного кислорода в исследуемой воде до инкубации, мг/дм³;

Cx_2 - то же, после инкубации, мг/дм³;

Cy_1 - содержание растворенного кислорода в разбавляющей воде до инкубации, мг/дм³;

Cy_2 - то же, после инкубации, мг/дм³;

N - величина разбавления.

9.3. За результат анализа X_{cp} принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2} ,$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq \gamma \cdot (X_1 + X_2)/200 \quad (1)$$

где γ - предел повторяемости, значения которого приведены в таблицах 3 и 4.

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ^аВнесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

Таблица 3

Значения пределов повторяемости при определении растворенного кислорода йодометрическим методом ($P=0,95$)

Диапазон измерений, мгО ₂ /дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %
от 0,5 до 5,0 вкл.	36
св. 5,0 до 100 вкл.	17
св. 100 до 300 вкл.	11

Таблица 4

Значения пределов повторяемости при определении растворенного кислорода амперометрическим методом с БПК-тестером ($P=0,95$)

Диапазон измерений, мгО ₂ /дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %
от 0,5 до 200 вкл.	11
св. 200	6

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки прислешности результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия прислешны оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблицах 3 и 4.

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ⁶Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

Таблица 5

Значения пределов воспроизводимости при определении растворенного кислорода йодометрическим методом ($P=0,95$)

Диапазон измерений, мгО ₂ /дм ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,5 до 5,0 вкл.	36
св. 5,0 до 100 вкл.	17
св. 100 до 300 вкл.	11

Таблица 6

Значения пределов воспроизводимости при определении растворенного кислорода амперометрическим методом с БПК-тестером ($P=0,95$)

Диапазон измерений, мгО ₂ /дм ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,5 до 200 вкл.	14
св. 200	8

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

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА

10.1. Определение содержания растворенного кислорода в диапазоне от 0,1 до 15,0 мг/дм³ йодометрическим методом

Принцип метода. Йодометрический метод определения концентрации растворенного кислорода основан на его реакции с гидроксидом марганца (II) и определении образовавшихся более окисленных соединений марганца последующим йодометрическим титрованием. Реактивы и приготовление необходимых растворов по п. 3 и п.7.5.3.

Определение растворенного кислорода в пробах на БПК, при отсутствии в исследуемой воде восстановителей.

Вынув из колбы с исследуемой водой (объем 250 см³) притертую проб-

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ⁶⁾ Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

ку, фиксируют растворенный кислород, для чего в колбу вводят отдельными пипетками 2 см³ раствора хлорида (сульфата) марганца и 2 см³ щелочного раствора йодида калия. Пипетку погружают каждый раз до половины колбы и по мере выливания раствора поднимают вверх. Затем быстро закрывают колбу стеклянной пробкой таким образом, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха и содержимое тщательно перемешивают 15-20-кратным переворачиванием колбы до равномерного распределения осадка в воде. Из колбы при добавления реактивов выливается 4 см³ испытуемой воды, на эту потерю при расчете вводят соответствующую поправку.

Колбы с зафиксированными пробами помещают в темное место для отстаивания (не менее 10 мин и не более 24 ч).

⁶ После того, как отстоявшийся осадок будет занимать менее половины высоты колбы, к пробе приливают 10 см³ раствора соляной кислоты (раствор 2:1), или 4 см³ раствора серной кислоты (п. 7.5.3.3) ⁶, погружая при этом пипетку до осадка (не взмучивать) и медленно поднимая ее вверх по мере опорожнения. Вытеснение из колбы части прозрачной жидкости для анализа значения не имеет.

Колбу закрывают пробкой и содержимое тщательно перемешивают.

⁶Для титрования используют весь объем воды в калиброванной склянке БПК⁶, переносят его в колбу для титрования и титруют стандартным раствором тиосульфата натрия (если предполагаются, что содержание кислорода менее 3 мг/дм³ - из микробюретки) до тех пор, пока он не станет светло-желтым.

Затем прибавляют 1 см³ свежеприготовленного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Обработка результатов измерений.

Массовую концентрацию растворенного в воде кислорода находят по формуле:

$$C_x = \frac{8,0 \times C_1 \times V_2 \times V \times 1000}{250 \times (V - V_1)},$$

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

C_1 - концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³ эквивалента;

V_1 - объем раствора тиосульфата натрия, последний на титрование, см³;

V - вместимость кислородной колбы, см³;

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

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

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ⁶Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

Определение растворенного кислорода в пробах на БПК₅ в присутствии в исследуемой воде восстановителей.

В присутствии восстановителей последовательность анализа изменяется. В колбу с исследуемой водой добавляют 1 см³ раствора соляной кислоты и 1 см³ смешанного раствора гипохлорита и сульфата натрия. Колбу закрывают пробкой, перемешивают и оставляют в темном месте. Через 30 минут для устранения избытка непрореагировавшего гипохлорита добавляют 2 см³ смешанного раствора роданида калия и сульфата натрия. Пробу перемешивают и через 10 минут выполняют фиксацию и определение кислорода.

При содержании в анализируемой воде более 1 мг/дм³ железа в пробу перед добавлением раствора кислоты следует внести 1 см³ раствора фторида калия. Добавление всех растворов в колбу с пробой осуществляют, погружая пипетку примерно до половины колбы и поднимая ее вверх по мере выливания раствора. В этом случае при определении содержания кислорода вычитают из емкости колбы не 4 см³, а сумму объемов всех прибавленных реактивов.

10.2. Определение содержания растворенного кислорода в диапазоне от 0,1 мг/дм³ до 10,0 мг/дм³ амперометрическим методом

Принцип метода. Действие преобразователя концентрации кислорода основано на электрохимическом восстановлении кислорода, диффундирующего на его катод через селективнопропускающую мембрану (мембрана непроницаема для воды и растворенных веществ, но пропускает кислород, а также некоторое количество других газов).

Генерируемый при этом электрический ток пропорционален концентрации кислорода в анализируемой воде. Показания стрелки прибора соответствуют массовой концентрации кислорода в анализируемой воде.

Изменения растворимости кислорода при различных температурах и атмосферном давлении пересчитывается по таблицам. Некоторые приборы компенсируют изменения растворимости кислорода в зависимости от температуры и атмосферного давления автоматически.

Для измерения растворенного кислорода при определении БПК пригодны различные модификации БПК-тестеров и оксиметров, позволяющих воспроизводить метрологические характеристики, приведенные в табл. 2.

Выполнение измерений. Выполняя измерение следует руководствоваться инструкцией по эксплуатации прибора.

При использовании БПК-тестера для инкубирования проб исследуемой воды используются кислородные колбы с тefлоновыми прокладками в крышках и переливную вставку, входящие в комплект. Переливная вставка обеспечивает сбор переливающейся из колбы воды при измерениях растворенного

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ⁶Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

кислорода.

При использовании оксиметров любой марки требуется подобрать кислородные колбы с притертыми пробками, в горлышко которых свободно входит электрохимический датчик кислорода и чашки Петри, которые применяются как переливные подставки.

Кислородную колбу с исследуемой пробой открывают, одевают на нее переливную вставку (если она прилагается к комплекту) или ставят колбу на чистую чашку Петри, опускают в колбу магнитный стержень в стеклянном корпусе, ставят чашку Петри с кислородной колбой на магнитную мешалку и обеспечивают скорость вращения стержня указанную в инструкции, но не менее 5 см/сек. Вставляют в горло колбы электрохимический датчик кислорода и через 3 минуты записывают показания при-бора. Результаты выражаются в мг O_2/dm^3 с точностью до первого десятичного знака.

После того, как измерение кислорода произведено, датчик кислорода вынимают из кислородной колбы, снимают переливную вставку и из нее или из чашки Петри пипеткой отбирается перелившаяся в процессе измерения исследуемая вода и ею дополняется кислородная колба доверху без пузырей воздуха (если колбу нельзя наполнить доверху перелившейся исследуемой водой, то можно добавлять несколько капель стерильной дистиллированной воды), после чего колба закрывается крышечкой и ставится в термостат для дальнейшей инкубации.

Повторное измерение концентрации кислорода в одной и той же колбе повышает достоверность измерений БПК_д и позволяет уменьшить количество инкубируемых кислородных колб.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа X_{φ} в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{\varphi} \pm \Delta, P=0,95$,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X_{\varphi}$. Значение δ приведено в таблице 1 и 2.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X_{\varphi} \pm \Delta, P=0,95$, при условии $\Delta, < \Delta$, где

X_{φ} - результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ⁶⁾Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

Примечание. При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;
- способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

12.1. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

12.1.1. Этот вид контроля предназначен для выявления несоответствия условий выполнения текущих измерений требованиям МВИ.

Оперативный контроль измерительной процедуры применяется в случае получения сомнительных результатов КХА (например, при грубом несоответствии значений ХПК и БПК пробы), а также периодически для проверки разбавляющей воды, чистоты применяемых посуды и реактивов, микробной заправки и самого метода анализа.

12.1.2. Средствами оперативного контроля являются ГСО глюкозоглутаминовой кислоты или приготовленный раствор глюкозоглутаминовой кислоты.

Для приготовления раствора необходимо использовать обезвоженную D (+) глюкозу и L (-) глутаминовую кислоту, для чего эти вещества высушивают в сушильном шкафу при температуре 103 - 105°C в течение 1 часа. Затем 75 мг глюкозы и 75 мг глутаминовой кислоты растворяют в 0,3 дм³ дистиллированной воды, перемешивают и доводят до 0,5 дм³. Раствор не хранится.

12.1.3. При проведении оперативного контроля 5 см³ глюкозоглутаминовой смеси доводят до 1 дм³ разбавляющей водой (п. 7.5.1)⁹

ИИД Ф 14.1:2:3:4.123-97 ⁹Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

и проводят определение БПК₅ в этой пробе в точном соответствии с прописью методики.

⁹⁾ Результат измеренного БПК₅ умножается на коэффициент разбавления 100, т.е. анализируемая концентрация глюкозооксида-минной смеси составляет 150 мг/дм³⁹⁾. Если результат анализа БПК₅ контрольной пробы составляет 205±25 мг/дм³, считают условия выполнения измерений соответствующими требованиям МВИ.

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_x с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_x рассчитывают по формуле

$$K_x = | C_{cp} - C |$$

где C_{cp} – результат анализа массовой концентрации БПК в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 9.3;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_n$$

где $\pm \Delta_n$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_x \leq K \quad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ**

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» -
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ
МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

610119, Екатеринбург,
ГСП-834,
ул. Космонавтовская, 4, каб. 224

Факс: (3432) 302-117
Телефон: (3432) 302-295
E-mail: ruzm@yandex.ru

«THE URALS RESEARCH
INSTITUTE FOR
METROLOGY» -
STATE SCIENTIFIC
METROLOGICAL CENTRE

Dep. 224, 4, Kosmonavtovskaya Str.,
610119, GSP-834, Ekaterinburg,
Russia

Fax: (3432) 302-117
Phone: (3432) 302-295
E-mail: ruzm@yandex.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.02.042 / 2004

CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений биохимического потребления кислорода после 12-дневной инкубации (БПК_п12) в поверхностных, подземных (грунтовых), ливневых, сточных и очищенных сточных водах водометрическим методом.

разработанная ФГУ «Центр энциклопедического контроля и анализа» МПР России (г. Москва).

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, мгО ₂ /дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ _p , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ _R , %
от 0.5 до 5.0 вкл.	26	13	13
св. 5.0 до 100 вкл.	13	6	6
св. 100 до 300 вкл.	9	4	4

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мгО ₂ /дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами - измерений, полученных в разных лабораториях), R, %
от 0.5 до 5.0 вкл.	36	36
св. 5.0 до 100 вкл.	17	17
св. 100 до 300 вкл.	11	11

3. При реализации методики в лабораториях обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

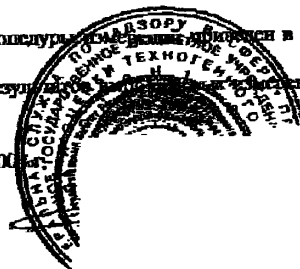
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерения приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентированы в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства 02.02.2004

Зам. директора по научной работе



**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ**

ФГУ «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

628219, Екатеринбург,
ГСП-474,
ул. Красноармейская, 4, каб. 124

Факс: (3432) 562-117
Телефон: (3432) 582-295
E-mail: rusmet@rosim.ru

THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str.,
620219, GSP-474, Ekaterinburg,
Russia

Fax: (3432) 562-117
Phone: (3432) 582-295
E-mail: rusmet@rosim.ru

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.02.049 / 2004
CERTIFICATE**

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений биохимического потребления кислорода после n-дней инкубации (БИК_ппопн.) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), галечных, сточных и очищенных сточных водах цитрометрическим методом с БПК-тестером.

разработанная ФГУ «Центр экологического контроля и анализа МПР России (г. Москва)» 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, мгО ₂ /лм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ _r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ _R , %
от 0.5 до 200 вкл.	14	4	5
св. 200	12	2	3

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мгО ₂ /лм ³	Предел повторяемости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0.5 до 200 вкл.	11	14
св. 200	6	8

3. При реализации методики в лаборатории обеспечиваются:

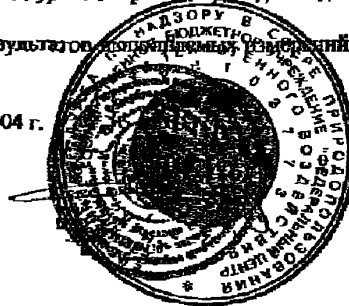
- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутривлабораторной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

Алгоритмы оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов измерений разработаны и регламентированы в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства 02.02.2004 г.

Зам. директора по научной работе



И.Г.Добровинский