

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

**УТВЕРЖДАЮ**  
**Директор ФГБУ**  
**«Федеральный центр анализа и**  
**оценки техногенного**  
**воздействия»**



**В.В. Новиков**

**" 01 " сентября 2016 г.**

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ**  
**ХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА**  
**В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД**  
**ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**ПНД Ф 14.1:2:3.100-97**

**Методика допущена для целей государственного**  
**экологического контроля**

**МОСКВА**  
**(Издание 2016 г)**

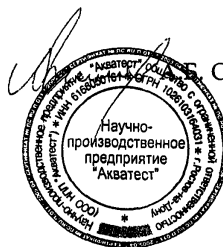
Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика измерений аттестована Центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» Уральского отделения РАН (Аттестат аккредитации № RA.RU.310657 от 12.05.2015), рассмотрена и одобрена федеральным государственным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики введено в действие взамен предыдущего издания ПНД Ф 14.1:2.100-97 и действует с 01 декабря 2016 года до выхода нового издания.

Сведения об аттестованной методике измерений переданы в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Заместитель директора ФГБУ «ФЦАО»



Б. Сучков

Разработчик: © ООО НПП «Акватест»

Адрес: 344022, г. Ростов-на-Дону, ул. Журавлева, 44

тел./факс: (863) 292 30 18; (863) 263 80 33

e-mail: [atest@bk.ru](mailto:atest@bk.ru); [aquatest@donpac.ru](mailto:aquatest@donpac.ru)

<http://www.atest-rostov.ru>

## 1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику измерений бихроматной окисляемости - химического потребления кислорода (ХПК) при обработке пробы воды ионом бихромата при определенных условиях для проб природных (поверхностных и подземных) и сточных (производственных, хозяйственно-бытовых, ливневых и очищенных) вод титриметрическим методом. Методика применима при содержании в воде органических веществ, эквивалентном потреблению кислорода в диапазоне от 4,0 до 2000 мг/дм<sup>3</sup>.

В зависимости от целей анализа измерение величины ХПК можно проводить в нефильтованной или фильтрованной пробе. В последнем случае пробу фильтруют в соответствии с п. 9.3.

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

Мешающие влияния устраняют в соответствии с п. 11.

## 2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 12.0.004-90 ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.

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 12.4.009-83 ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

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 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 5230-74 Реактивы. Ртуты окись желтая. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия.

ГОСТ 16317-87 Приборы холодильные электрические бытовые. Общие технические условия.

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы. Основные параметры и размеры.

ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

ГОСТ 29251-91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования.

ГОСТ 30813-2002. Вода и водоподготовка. Термины и определения

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб.

ГОСТ 4208-72 Реактивы. Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора). Технические условия.

ГОСТ 4220-75 Реактивы. Калий двуххромовокислый. Технические условия.

ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

ГОСТ OIML R 76-1-2011 ГСИ Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.

ТУ 6-09-05-90-86 1,10-Фенантролин сульфат ч.

ТУ 6-09-05-1256-83 Ферроин.

ТУ 6-09-40-2472-87 о-Фенантролин 1-водный, чда.

ТУ 6-09-1181-89 Бумага индикаторная универсальная для определения pH 1-10 и 7-14.

ТУ 6-09-1678-95 Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты).

ТУ 6-09-3592-87 N-фенилантраниловая кислота (о-Анилинбензойная кислота; Дифениламин-о-карбоновая кислота) чистый для анализа.

ТУ 6-09-3703-74 Серебро сернокислое (серебро сульфат) квалификации химически чистый, чистый. Технические условия.

ТУ 6-09-4711-81 Реактивы. Кальций хлористый (обезвоженный), чистый.

ТУ 64-1-909-80 Шкафы сушильно-стерилизационные ШСС-80П.  
 ТУ 2265-011-43153636-2015 Мембрана ацетатцеллюлозная Владипор  
 МФАС-ОС-2-37мм (0,45мкм).  
 ТУ 2624-004-48438881-07 Реактивы. Ртуть (II) сернокислая.  
 ТУ 2642-581-00205087-2007 Стандарт-титры для титриметрии.  
 ТУ 3442.014.24662585-06 Баня песчаная МИМП-БП.  
 ТУ 3616-001-32953279-97 Приборы вакуумного фильтрования ПВФ-35 и ПВФ-47.

### 3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Титриметрический метод измерения величины ХПК основан на окислении органических веществ избытком бихромата калия ( $K_2Cr_2O_7$ ) в растворе серной кислоты при нагревании в присутствии катализатора – сульфата серебра. Остаток бихромата калия находят титрованием раствором соли Мора и по разности определяют количество  $K_2Cr_2O_7$ , израсходованное на окисление органических веществ.

### 4 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

4.1 Методика измерений должна обеспечивать выполнение измерений с погрешностью (неопределенностью), не превышающей норм точности измерений показателей состава и свойств вод, установленных ГОСТ 27384-2002.

4.2 Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностями, не превышающими значений, приведённых в таблице 1.

**Таблица 1 - Диапазон измерений ХПК, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики**

Диапазон измерений ХПК, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$ ), $\pm\delta$ , %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %
От 4,0 до 10,0 включ.	30	10	15
Св. 10,0 до 100 включ.	20	7	10
Св. 100 до 2000 включ.	15	5	8

Значения показателя точности методики используют при:  
 - оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

## **5 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, РЕАКТИВАМ И МАТЕРИАЛАМ**

### **5.1 Средства измерений, стандартные образцы, лабораторная посуда, вспомогательные устройства**

Весы лабораторные общего назначения специального или высокого класса точности с наибольшим пределом взвешивания 210 г	ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1
Стандартные образцы бихроматной окисляемости воды (химического потребления кислорода – ХПК) с аттестованным содержанием ХПК с погрешностью не более 2 % при $P = 0,95$	ГСО 7425
Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а вместимостью 50, 100, 200, 250 и 500 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 2 вместимостью 1, 2, 5 и 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29227
Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 вместимостью 2, 5, 10, 20, 25 и 50 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29169
Бюретка 2 класса точности исполнения 1, 2 вместимостью 25 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29251
Колбы конические Кн исполнения 2 вместимостью 500 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336
Стаканы химические тип В, исполнение 1 ТХС, вместимостью 50, 100, 250, 400 и 1000 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336
Воронки лабораторные диаметром 56 мм	ГОСТ 25336
Колбы круглодонные К-1 или грушевидные Гр вместимостью 250 см <sup>3</sup> и обратные холодильники со взаимозаменяемыми конусами (установки для определения ХПК)	ГОСТ 25336
Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10 и СВ-45/13	ГОСТ 25336
Цилиндры мерные исполнения 1, 3 вместимостью 50, 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770
Капельница 2-50 ХС	ГОСТ 25336
Эксикатор исполнения 2, диаметр корпуса 190 мм	ГОСТ 25336
Капилляры стеклянные	

Палочки стеклянные

Шпатель

ГОСТ 9147

Промывалка

Баня песчаная

ТУ

3442.014.24662585

Склянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла вместимостью 100, 250, 500, 1000 см<sup>3</sup>

Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения растворов вместимостью 250 см<sup>3</sup>

Электроплитки с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева ГОСТ 14919

Шкаф сушильный общелабораторного назначения с температурой нагрева до 130°C ТУ 64-1-909

Прибор вакуумного фильтрования ПВФ-35 или ПВФ-47 ТУ-3616-001-32953279

Холодильник для хранения реактивов и проб, обеспечивающий температуру +2 ÷ +5°C ГОСТ 16317

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки. Допускается использование других, в том числе импортных, средств измерений и вспомогательных устройств с характеристиками не ниже, чем у приведенных в п. 5.1.

## 5.2 Реактивы и материалы

Калий двуххромовокислый (бихромат калия) ГОСТ 4220  
или

Калий двуххромовокислый стандарт-титр (фиксанал) ТУ 2642-581-00205087

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая ГОСТ 4208

(соль Мора)  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

или

Соль Мора стандарт-титр (фиксанал) ТУ 2642-581-00205087

Сульфат серебра

ТУ 6-09-3703

Ртуть сернокислая (II)

ТУ 2624-004-

или

48438881

Ртути окись желтая

ГОСТ 5230

Натрия гидроксид (гидроксид натрия)

ГОСТ 4328

Серная кислота

ГОСТ 4204

N-фенилантраниловая кислота, ч или Ферроин $(C_{12}H_8N_2)_3 \cdot FeSO_4$ или 1,10-фенантролин 1-водный $(C_{12}H_8N_2)_3 \cdot H_2O$ или 1,10-фенантролин сульфат $(C_{12}H_8N_2)_3 \cdot H_2SO_4$ , Универсальная индикаторная бумага (рН 1-10) Фильтры мембранные Владипор типа МФАС-ОС-2 (0,45 мкм) или Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» Вода дистиллированная	ТУ 6-09-3592 ТУ 6-09-05-1256 ТУ 6-09-40-2472 ТУ 6-09-05-90 ТУ 6-09-1181 ТУ 2265-011- 43153636 ТУ 6-09-1678 ГОСТ 6709
--	--

Все используемые для анализа реактивы должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч., кроме тех, квалификация которых указана в их наименовании.

Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с характеристиками не ниже указанных в п. 5.2.

## 6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

6.2. Электробезопасность при работе с электроустановками обеспечивается по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

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

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

6.5. Содержание вредных веществ в воздухе помещения лаборатории не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

## 7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие квалификацию техника-химика или лаборанта-химика и владеющие техникой титриметрического анализа.



## 8 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха  $(22 \pm 6)^\circ\text{C}$ ;
- атмосферное давление  $(84-106)$  кПа;
- относительная влажность не более 80% при температуре  $25^\circ\text{C}$ ;
- частота переменного тока  $(50 \pm 1)$  Гц;
- напряжение в сети  $(220 \pm 22)$  В.

## 9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

9.1. Отбор проб для измерений величины ХПК производится в соответствии с ГОСТ 31861 и ГОСТ 17.1.5.05.

9.2. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 31861 и ГОСТ 17.1.5.04.

9.3. Пробы отбирают в стеклянную или пластиковую посуду с пробками, исключая загрязнение проб органическими соединениями. Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, моют хромовой смесью, затем тщательно (не менее 10 раз) промывают водопроводной и ополаскивают дистиллированной водой. При отборе проб посуду ополаскивают отбираемой водой, не допуская попадания в нее поверхностной пленки и грубых включений. Объем отбираемой пробы должен быть не менее  $200\text{ см}^3$ .

9.4. Измерение ХПК следует проводить не позднее 4 ч после отбора пробы. Если это невозможно, пробу, отобранную в стеклянную посуду, консервируют добавлением раствора серной кислоты (1:2) из расчета  $2\text{ см}^3$  на каждые  $200\text{ см}^3$  пробы воды.

Законсервированную пробу хранят при  $+2 \div +5^\circ\text{C}$  не более 5 суток.

Пробу, отобранную в пластиковую посуду, замораживают при минус  $20^\circ\text{C}$ . Замороженную пробу хранят не более 1 мес.

9.5. Если измерение ХПК проводят в фильтрованной пробе, то пробу предварительно фильтруют через мембранный фильтр с размером пор  $0,45\text{ мкм}$ , очищенный двукратным кипячением в дистиллированной воде. Допустимо использование бумажных фильтров «синяя лента», промытых дистиллированной водой. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата ( $20-25$ )  $\text{см}^3$  отбрасывают.

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

- цель анализа;
- место, дата и время отбора;
- номер (шифр) пробы;
- должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

## 10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

### 10.1 Приготовление растворов и реактивов

#### *10.1.1 Раствор бихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,25 моль/дм<sup>3</sup>*

Отвешивают  $(6,129 \pm 0,001)$  г бихромата калия, предварительно высушенного в течение 2 ч при  $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ , количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой темной склянке в течение 6 мес.

#### *10.1.2 Раствор бихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,025 моль/дм<sup>3</sup>*

50 см<sup>3</sup> раствора бихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,25 моль/дм<sup>3</sup> помещают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

При использовании стандарт-титра с молярной концентрацией эквивалента 0,100 моль/дм<sup>3</sup> раствор бихромата калия готовят в соответствии с документом на стандарт-титр. Пипеткой с одной меткой 50 см<sup>3</sup> полученного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup> и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Хранят в склянке с притертой пробкой в темном месте не более 1 мес.

#### *10.1.3 Раствор соли Мора с молярной концентрацией эквивалента 0,25 моль/дм<sup>3</sup>*

49,0 г соли Мора переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, растворяют в дистиллированной воде, осторожно добавляют 10 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты и после охлаждения доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой посуде не более 6 мес.

#### *10.1.4 Раствор соли Мора с молярной концентрацией эквивалента 0,025 моль/дм<sup>3</sup>*

50 см<sup>3</sup> раствора соли Мора с молярной концентрацией эквивалента 0,25 моль/дм<sup>3</sup> помещают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

При использовании стандарт-титра с молярной концентрацией эквивалента 0,100 моль/дм<sup>3</sup> раствор соли Мора готовят в соответствии с документом на стандарт-титр. Пипеткой с одной меткой 50 см<sup>3</sup> полученного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup> и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Хранят в плотно закрытой темной склянке не более 2 мес.

Точную концентрацию растворов соли Мора устанавливают перед каждой серией измерений в соответствии с п. 10.2.

### **10.1.5 Раствор индикатора**

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

Для приготовления раствора N-фенилантраниловой кислоты 0,25 г реактива растворяют в 12 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия (для ускорения процесса раствор можно слегка подогреть) и разбавляют дистиллированной водой до 250 см<sup>3</sup>.

Для приготовления раствора ферроина 2,43 г индикатора растворяют в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

При приготовлении раствора ферроина на основе 1,10-фенантролина растворяют 0,980 г соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, добавляют 2,085 г 1,10-фенантролина 1-водного или 2,93 г 1,10-фенантролина сульфата и перемешивают до растворения последнего.

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

### **10.1.6 Раствор гидроксида натрия 0,4 %**

0,4 г гидроксида натрия (NaOH) растворяют в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в закрытой пластиковой посуде не более 6 мес.

### **10.1.7 Раствор сульфата серебра**

5,0 г сульфата серебра ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) растворяют в 1 дм<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. Раствор устойчив в склянке из темного стекла в течение 6 мес.

### **10.1.8 Раствор серной кислоты 1:2**

50 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты добавляют к 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в закрытой склянке в течение 6 мес.

## **10.2 Установление точной концентрации раствора соли Мора**

Пипеткой с одной меткой вместимостью 10 см<sup>3</sup> отбирают 10 см<sup>3</sup> раствора бихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,25 или 0,025 моль/дм<sup>3</sup>, переносят в коническую колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, добавляют 180 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 20 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. После охлаждения добавляют в пробу 3–4 капли индикатора ферроина или 10 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты и титруют раствором соли Мора с молярной концентрацией эквивалента 0,25 или 0,025 моль/дм<sup>3</sup> соответственно до перехода окраски из синевато-зеленой в красно-коричневую при использовании в качестве индикатора ферроина и из красно-фиолетовой в синевато-зеленую при использовании N-фенилантраниловой кислоты.

Титрование повторяют и при отсутствии расхождения в объемах титранта не более 0,05 см<sup>3</sup> за результат принимают среднее значение. В

противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на  $0,05 \text{ см}^3$ .

Точную концентрацию раствора соли Мора находят по формуле:

$$C_m = \frac{C_6 \cdot V_6}{V_m},$$

где  $C_m$  – молярная концентрация эквивалента раствора соли Мора,  $0,25 \text{ моль/дм}^3$  или  $0,025 \text{ моль/дм}^3$ ;  
 $C_6$  – молярная концентрация эквивалента раствора бихромата калия,  $0,25 \text{ моль/дм}^3$  или  $0,025 \text{ моль/дм}^3$ ;  
 $V_6$  – объем раствора бихромата калия, взятый для титрования,  $\text{см}^3$ ;  
 $V_m$  – объем раствора соли Мора, пошедший на титрование  $\text{см}^3$ .

## 11 УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

Мешающее влияние хлоридов при концентрациях менее  $300 \text{ мг/дм}^3$  устраняется за счет присутствия в пробе катализатора (сульфата серебра). При больших содержаниях хлоридов к пробе добавляют сульфат ртути(II) из расчета  $100 \text{ мг}$  на  $10 \text{ мг}$  хлоридов.

Концентрации сульфидов, соединений железа(II) и нитритов более  $0,5 \text{ мг/дм}^3$  (каждого или в сумме) вносят заметную погрешность при малых (до  $10 \text{ мг/дм}^3$ ) величинах ХПК. Влияние ионов  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  может быть устранено предварительной продувкой пробы воды воздухом, если проба не содержит летучих органических соединений, или учтено при расчете величины ХПК. Влияние  $\text{NO}_2^-$  учитывают при расчете величины ХПК.

Для учета мешающего влияния ионов  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NO}_2^-$  определяют их концентрации и пересчитывают на величину ХПК, исходя из того, что  $1 \text{ мг/дм}^3 \text{ S}^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{NO}_2^-$  эквивалентны соответственно  $0,44$ ,  $0,14$  и  $0,35 \text{ мг/дм}^3$  ХПК (п. 13).

## 12 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

### 12.1 Выполнение измерений в водах с низкой концентрацией хлоридов

Анализируемую пробу воды перемешивают энергичным взбалтыванием и отбирают нужный объем пипеткой с одной меткой. Этот объем зависит от предполагаемой величины ХПК и подбирается с таким расчетом, чтобы на окисление расходовалось  $40\text{--}60 \%$  добавляемого бихромата калия. Соответственно также выбирают концентрации бихромата калия и соли Мора для выполнения измерений (таблица 2).

**Таблица 2 - Объем аликвоты пробы воды, отбираемый для измерения ХПК**

Предполагаемый диапазон величины ХПК, мг/дм <sup>3</sup>	Объем аликвоты пробы воды, см <sup>3</sup>	Используемые молярные концентрации эквивалента бихромата калия и соли Мора, моль/дм <sup>3</sup>
4 - 50	20	0,025
45 - 100	10	0,025
90 - 200	5	0,025
180 - 500	20	0,25
450 - 1000	10	0,25
900 - 2000	5	0,25

Если концентрация хлоридов в пробе анализируемой воды составляет менее 300 мг/дм<sup>3</sup>, в колбу установки для определения ХПК, вносят с помощью пипетки с одной меткой аликвоту пробы воды, доводят ее, если необходимо, дистиллированной водой до 20 см<sup>3</sup>, добавляют 10,0 см<sup>3</sup> раствора бихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,025 или 0,25 моль/дм<sup>3</sup> (таблица 2) и 30 см<sup>3</sup> раствора сульфата серебра в концентрированной серной кислоте. Для равномерного кипения в колбу бросают 2-3 капилляра, присоединяют к ней обратный холодильник, нагревают содержимое на песчаной бане в вытяжном шкафу до начала кипения (выделения пузырьков). Продолжают кипятить пробу в течение 2 ч, контролируя, чтобы во время кипячения сохранялся желтый цвет пробы. Если проба зеленеет, надо остановить процесс и взять меньшую аликвоту для окисления.

После охлаждения установки промывают холодильник дистиллированной водой (около 50 см<sup>3</sup>), отсоединяют его, добавляют в колбу, обмывая ее стенки, еще 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, вновь охлаждают, переносят пробу в коническую колбу, дважды споласкивая колбу, где кипятилась проба, дистиллированной водой (по 20-30 см<sup>3</sup>). Добавляют 3-4 капли раствора ферроина (или 10 капель раствора фенилантраниловой кислоты) и титруют избыток непрореагировавшего бихромата калия раствором соли Мора соответствующей концентрации (таблица 2) до перехода окраски индикатора из синевато-зеленой в красно-коричневую при использовании в качестве индикатора ферроина и из красно-фиолетовой в синевато-зеленую при использовании N-фенил-антраниловой кислоты.

Аналогичным образом проводят холостой опыт с 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

При использовании растворов с молярной концентрацией эквивалента 0,025 моль/дм<sup>3</sup> необходимо соблюдать исключительную чистоту посуды, так как следы органических соединений могут вызвать ошибки.

## 12.2 Выполнение измерений в водах с высокой концентрацией хлоридов

Если концентрация хлоридов в воде превышает  $300 \text{ мг/дм}^3$ , к отобранной для анализа аликвоте пробы, доведенной до  $20 \text{ см}^3$  дистиллированной водой, добавляют сульфат ртути из расчета  $100 \text{ мг}$  на каждые  $10 \text{ мг}$  содержащихся в пробе хлоридов и тщательно перемешивают. Далее выполняют измерение, как описано в п. 12.1. Наличие небольшого количества осадка, образовавшегося после добавления сульфата ртути, не мешает определению.

При отсутствии сульфата ртути допускается использовать суспензию ртути окиси желтой в серной кислоте из расчета  $70 \text{ мг}$  на каждые  $10 \text{ мг}$  хлоридов. Для приготовления суспензии отмеривают  $30 \text{ см}^3$  раствора сульфата серебра в концентрированной серной кислоте в стакан вместимостью  $100 \text{ см}^3$  и добавляют требуемое количество оксида ртути. Перемешивают смесь стеклянной палочкой, оставляют на  $15 \text{ мин}$ , а затем приливают полученную суспензию к пробе.

## 13 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1 Величину ХПК анализируемой пробы воды  $X$ ,  $\text{мг/дм}^3$ , находят по формуле:

$$X = \frac{8,0 \cdot (V_{\text{мх}} - V_{\text{м}}) \cdot C_{\text{м}} \cdot 1000}{V},$$

где  $V_{\text{мх}}$  – объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование в холостом опыте,  $\text{см}^3$ ;

$V_{\text{м}}$  – объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование в пробе воды,  $\text{см}^3$ ;

$C_{\text{м}}$  – молярная концентрация эквивалента раствора соли Мора,  $0,25$  или  $0,025 \text{ моль/дм}^3$ ;

$V$  – объем пробы воды, взятый для определения,  $\text{см}^3$ ;

$8,0$  – масса миллимоля кислорода, эквивалентная  $1 \text{ ммоль}$  соли Мора,  $\text{мг/ммоль}$ .

Для учета мешающего влияния ионов  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{NO}_2^-$  измеренную концентрацию каждого иона умножают на его эквивалент по отношению к величине ХПК (соответственно  $0,44$ ,  $0,14$  и  $0,35 \text{ мг/дм}^3$ ) и вычитают произведения из найденной величины ХПК  $X$ :

$$X_I = X - 0,44 \cdot C_{\text{S}^{2-}} + 0,14 \cdot C_{\text{Fe}^{2+}} + 0,35 \cdot C_{\text{NO}_2^-},$$

где  $X_I$  – величина ХПК с учетом мешающего влияния,  $\text{мг/дм}^3$ ;

**13.2** Расхождение между результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение.

Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

**Таблица 3 - Значения предела воспроизводимости при вероятности  $P=0,95$**

Диапазон измерений величины ХПК, мг/дм <sup>3</sup>	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 4,0 до 10,0 включ.	42
Св. 10,0 до 100 включ.	28
Св. 100,0 до 2000 включ.	22

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

## **14 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ**

Результат измерений  $X$  (или  $X_i$ ) в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

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

где  $\Delta$  - значение характеристики погрешности результатов измерений для данной величины ХПК.

Значение  $\Delta$  рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X$$

Значение  $\delta$  приведено в таблице 1.

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

$$(X \pm \Delta_L) \text{ мг/дм}^3, P=0,95,$$

при условии  $\Delta_L < \Delta$ ,

где  $X$  - результат измерений, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_{\text{л}}$  - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

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

## 15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Оперативный контроль точности результатов измерений проводят с каждой партией проб, если измерения выполняются эпизодически, а также при необходимости подтверждения результатов анализа отдельных проб при получении нестандартного результата измерений. Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые алгоритмы контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Образцы для контроля готовят из стандартного образца ХПК и дистиллированной воды.

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- 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).

### 15.1 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода разбавления

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры  $K_{\text{к}}$  с нормативом контроля  $K$ . Разбавление проводят на стадии отбора аликвоты пробы для кипячения (п. 12.1).

Если величина ХПК предполагает отбор аликвоты 20 см<sup>3</sup> (таблица 2, диапазоны величин ХПК (4–50) и (180–500) мг/дм<sup>3</sup> соответственно), вместо 20 см<sup>3</sup> отбирают 10 см<sup>3</sup> пробы, помещают их в колбу для кипячения, добавляют 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и далее выполняют измерения в соответствии с п. 12.1. Таким же образом готовят разбавленную в 2 раза пробу, если для окисления в соответствии с таблицей 2 требуется аликвота 10 см<sup>3</sup> – помещают в колбу для кипячения 5 см<sup>3</sup> анализируемой воды и 15 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Приготовление разбавленной пробы, если для анализа требуется аликвота 5 см<sup>3</sup> (таблица 2, диапазоны величин ХПК (90–200) и (900–



2000) мг/дм<sup>3</sup> соответственно), проводится в 2 этапа. Сначала пипеткой с одной меткой помещают 25 см<sup>3</sup> исходной пробы воды в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки дистиллированной водой. Затем 5 см<sup>3</sup> разбавленной пробы помещают в колбу для кипячения, добавляют 15 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и выполняют анализ в соответствии с п. 12.1.

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = | 2X_p - X |$$

где  $X_p$  – результат измерений величины ХПК в разбавленной в 2 раза пробе;

$X$  – результат измерений величины ХПК в исходной пробе.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{4\Delta_{\lambda, X_p}^2 + \Delta_{\lambda, X}^2},$$

где  $\Delta_{\lambda, X_p}$ ,  $\Delta_{\lambda, X}$  – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие величине ХПК в разбавленной пробе и в исходной пробе соответственно.

**Примечание** – Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:  $\Delta_{\lambda} = 0,84 \cdot \Delta$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (1)$$

При невыполнении условия (1) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

## 15.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

Оперативный контроль точности результатов измерений с использованием метода добавок проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры  $K_k$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_K$  рассчитывают по формуле:

$$K_K = |X' - X - C_\delta|,$$

где  $X'$  - результат измерений величины ХПК в пробе с известной добавкой;

$X$  - результат измерений величины ХПК в исходной пробе;

$C_\delta$  - величина добавки.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{n,X'}^2 + \Delta_{n,X}^2},$$

где  $\Delta_{n,X'}$ ,  $\Delta_{n,X}$  - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие величине ХПК в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

**Примечание** – Допустимо характеристику погрешности результатов измерений 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 измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

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

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

### 15.3 Оперативный контроль процедуры измерений с применением образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры  $K_K$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_K$  рассчитывают по формуле:

$$K_K = |X_K - C|$$

где  $X_K$  - результат измерений величины ХПК в образце для контроля;

$C$  - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_{\text{л}},$$

где  $\pm \Delta_{\text{л}}$  - характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

*Примечание.* Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:  $\Delta_{\text{л}} = 0,84 \cdot \Delta$  с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_{\text{к}} \leq K \quad (3)$$

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

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

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ  
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ»  
(Центр «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН)

**СВИДЕТЕЛЬСТВО**

**ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ**

**№ 88-16207-071-RA.RU.310657-2016**

*Методика измерений химического потребления кислорода в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом,*

разработанная ООО НПП «Акватест» (344022, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул Журавлева, д. 44),

предназначенная для измерения показателей свойств природных и сточных вод

и регламентированная в ПНД Ф 14.1:2:3.100-97 (издание 2016 г.) «Методика измерений химического потребления кислорода в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом», утвержденная в 2016 г., на 17 л.

Методика измерений аттестована в соответствии с ФЗ № 102 от 26 июня 2008 г.  
«Об обеспечении единства измерений».

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в приложении.

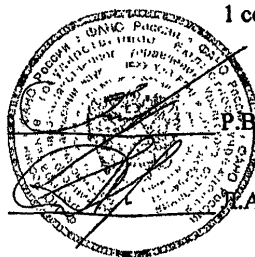
Приложение: показатели точности методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства

1 сентября 2016 г.

Начальник АХУ УрО РАН

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН



Р.В. Зиновьев

А.А.Игнатенкова

# **ПРИЛОЖЕНИЕ**

**к свидетельству № 88-16207-071-RA.RU.310657-2016**  
**об аттестации методики (метода) измерений**  
**химического потребления кислорода**  
**в пробах природных и сточных вод**  
**титриметрическим методом**  
**на 1 листе**  
**(обязательное)**

Значения показателей точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений величины химического потребления кислорода (ХПК), значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости измерений

Диапазон измерений ХПК, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности Р=0,95),  ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости),  σ <sub>п</sub> , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости),  σ <sub>в</sub> , %
От 4,0 до 10,0 включ.	30	10	15
Св. 10,0 до 100 включ.	20	7	10
Св. 100 до 2000 включ.	15	5	8

Руководитель Центра «СертиМет» ИИМБХ УрО РАН



Л.А. Игнатенкова