

№ 01/16-МВИ-С

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ
БИХРОМАТНОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ (ХПК)
В ПИТЬЕВОЙ, ПРИРОДНОЙ, СТОЧНОЙ, МОРСКОЙ ВОДЕ, В ВОДЕ БАССЕЙНОВ И
ВОДЕОБОРОТНОГО СНАБЖЕНИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГОТОВЫХ РЕАГЕНТОВ «LEI-5160», «LEI-5180», «LEI-5100»**

Аттестована

Федеральным государственным унитарным
предприятием Уральский научно-
исследовательский институт метрологии
(ФГУП «УНИИМ»)

Регистрационный номер в
Информационном фонде по обеспечению
единства измерений
ФР.1.31.2017.26309

Предисловие

СВЕДЕНИЯ О РАЗРАБОТКЕ

1 РАЗРАБОТАНА:

ООО «ЭКОИНСТРУМЕНТ», 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 6, ИНН 7706201618.
Тел: (495) 745-22-90, 745-22-91, Факс: (495) 237-65-80

Руководитель:
Генеральный директор

Ахадов К.Ш.

Исполнители:
Начальник НПО



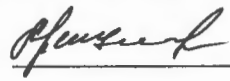
Янечко П.А.

2 ВВЕДЕНА ВПЕРВЫЕ

СВЕДЕНИЯ ОБ АТТЕСТАЦИИ

АТТЕСТОВАНА: Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»), 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4

Лаборатория метрологии влагометрии и стандартных образцов

Н.с.  М.П. Крашенинина

Зав. лаб.  М.Ю. Медведевских

ФГУП «УНИИМ» аккредитован на проведение работ по аттестации методик (методов) измерений и проведение метрологической экспертизы. Номер аттестата аккредитации RA.RU.311866 от 07.09.2016 г.

Свидетельство об аттестации методики измерений №241.0276/RA.RU.311866/2016 от «12» декабря 2016 г.

СВЕДЕНИЯ О РЕГИСТРАЦИИ

Регистрационный номер методики измерений по Федеральному реестру:

ФР.1.31.2017.26309

Содержание

<u>1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ</u>	4
<u>2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ</u>	4
<u>3 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ</u>	5
<u>4 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, РЕАКТИВАМ И МАТЕРИАЛАМ</u>	5
<u>5 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ</u>	6
<u>6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ</u>	7
<u>7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ</u>	7
<u>8 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ</u>	8
<u>9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ</u>	8
<u>10 ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ</u>	10
<u>11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ</u>	11
<u>12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ</u>	12
<u>13 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ</u>	12

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ
БИХРОМАТНОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ (ХПК)
В ПИТЬЕВОЙ, ПРИРОДНОЙ, СТОЧНОЙ, МОРСКОЙ ВОДЕ, В ВОДЕ БАССЕЙНОВ И
ВОДЕ ОБОРОТНОГО СНАБЖЕНИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГОТОВЫХ РЕАГЕНТОВ «LEI-5160», «LEI-5180», «LEI-5100»**

дата введения: декабрь 2016 г.

1 Область применения

Настоящий документ устанавливает методику измерений бихроматной окисляемости воды (химического потребления кислорода - ХПК), в питьевой, природной, сточной, очищенной сточной, морской воде, воде бассейнов, технологической воде, фотометрическим методом в диапазонах, указанных в таблице 1, с использованием индикаторных реагентов марок "LEI-5160", "LEI-5180", "LEI-5100" производства группы компаний «Экоинструмент» (РФ).

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.0.004–90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004–91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.019–2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

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

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-2–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

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

Примечание – При пользовании настоящей методикой измерений целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории Российской Федерации по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящей методикой измерений следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него,

применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

Выполнение измерений по настоящей методике обеспечивает получение результатов измерений бихроматной окисляемости воды в диапазонах измерений и с характеристиками относительной погрешности измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$, приведенными в таблице 1.

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

Тип индикаторного реагента	Диапазон измерений ХПК, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm\delta$, %
LEI-5160, LEI-5180	от 10 до 100 вкл.	7	10	20
LEI-5160, LEI-5180, LEI-5100	от 100 до 500 вкл.	5	7	15
LEI-5180, LEI-5100	от 500 до 100000	4	5	10

3.2 Показатели качества методики измерений были оценены в ходе межлабораторного эксперимента с участием 3 лабораторий, организованного в соответствии с 5.2.2 ГОСТ Р 5725-2 в 2016 г.

3.3 По мере накопления информации в процессе внутреннего контроля показатели качества результатов измерений по настоящей методике измерений могут быть уточнены с учетом фактически обеспечиваемых лабораторией значений с оформлением протокола по РМГ 76.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам и материалам

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, материалы, вспомогательные устройства, реактивы, растворы и другие технические средства:

- Колориметр, фотометр, спектрофотометр или фотометрический анализатор, портативный или настольный, с характеристиками не хуже следующих:

- фотометр должен быть внесен в ФИФ по обеспечению единства измерений.
- фотометр позволяет измерять оптическую плотность при длинах волн (580–620)нм и (420–460)нм (путем настройки монохроматора или установкой светофильтров).
- пределы допускаемой абсолютной погрешности установки длины волны для фотометров с монохроматором: $\pm 3,0$ нм;
- диапазон измерений оптической плотности, не менее (0 – 1,5)Б;
- предел допускаемой погрешности измерений оптической плотности на используемых длинах волн: $\pm 0,01$ Б
- предел допускаемой погрешности измерений коэффициента пропускания $\pm 2,0$ % отн.
- имеется предусмотренный конструкцией отсек или адаптер для измерения оптической плотности образца непосредственно в цилиндрических кюветах диаметром 16 мм.

- ГСО 7425-97 стандартный образец бихроматной окисляемости воды, с диапазоном аттестованных значений (9500-10500) мг/дм³ и с погрешностью аттестованного значения не более $\pm 1,5\%$;

- Лабораторный сухой термостат (термореактор, минерализатор) с гнездами для круглых кювет 16 мм, для нагрева и термостатирования анализируемых проб при температуре 150 ± 5 °С,

- Пипетки градуированные 1-1-2-1; 1-1-2-2; 1-2-2-5, 1-1-2-10 по ГОСТ 29227 или дозаторы лабораторные постоянного или переменного объема, с погрешностью измерения объема не хуже $\pm 2\%$

- Колбы мерные 2-100-2, 2-50-2, 2-25-2 по ГОСТ 1770

- Стаканы стеклянные вместимостью 50 и 100 см³ по ГОСТ 25336

- Штатив для пробирок диаметром 16 мм,

- Блендер лабораторный, вместимостью не менее 0,2 дм³, или гомогенизатор лабораторный

- Термометр для контроля работы сухого термостата, с диапазоном шкалы от 100 до 200 °С и ценой деления 2°С или менее,

- Перемешивающее устройство (магнитная или верхнеприводная мешалка),

- Комплекты реагентов (тест-наборы) **LEI-5160**, **LEI-5180**, **LEI-5100** по ТУ 4434-001-51284861-2015, представляющие собой расфасованные жидкие реагенты в закрытых реакционных кюветах (виалах) Ø16 мм из термостойкого стекла, с герметичными резьбовыми крышками.

Вода дистиллированная или деионизированная с характеристиками не хуже указанных в ГОСТ 6709.

4.2 Допускается применение других средств измерений и вспомогательных устройств с метрологическими и техническими характеристиками не хуже приведенных выше.

5 Метод измерений

5.1 Фотометрический метод измерений бихроматной окисляемости воды (ХПК) основан на измерении оптической плотности растворов, содержащих окрашенные соединения хрома (III) и (VI). Соединения хрома (III) образуются в результате химической реакции окисляемых компонентов пробы с индикаторным реагентом. Соединения хрома (VI) содержатся в индикаторном реагенте изначально. Оптическая плотность пропорциональна концентрации окрашенного компонента и, следовательно, концентрации определяемых веществ-восстановителей. При использовании фотометров с соответствующим ПО, градуировочную зависимость можно построить и хранить в памяти прибора; в остальных случаях градуировочную зависимость рассчитывают и строят с использованием любого подходящего ПО на компьютере либо на миллиметровой бумаге.

5.2 Реагенты **LEI-5160** для определения ХПК образцов воды в диапазоне значений от 10 до 160 мг/дм³ включительно:

окисляемые вещества из пробы реагируют с бихроматом калия в серной кислоте в присутствии катализатора–сульфата серебра. Хлориды маскируются присутствующим в реагенте сульфатом ртути (II). Определяется интенсивность остаточной желто-оранжевой окраски раствора, свойственной ионам Cr^{6+} . Оптическая плотность в виалах определяется при значении длины волны, выбираемой из диапазона 420 - 460 нм (с учётом возможностей используемого фотометра); при использовании анализатора "Флюорат-02" используется светофильтр "№ 6".

5.3 Реагенты **LEI-5180** для определения ХПК образцов воды в диапазоне значений от 80 до 800 мг/дм³ включительно, **LEI-5100**- в диапазоне от 100 до 1000 мг/дм³:

окисляемые вещества из пробы реагируют с бихроматом калия в серной кислоте в присутствии катализатора - сульфата серебра. Хлориды маскируются присутствующим в

реагенте сульфатом ртути (II). Определяется интенсивность возникающей зеленой окраски, свойственной ионам Cr^{3+} . Оптическая плотность определяется при значении длины волны, выбираемой из диапазона 580 - 620 нм (с учётом возможностей используемого фотометра); при использовании анализатора "Флюорат-02" используется светофильтр "№ 17".

5.4 При определении значений ХПК в диапазоне от 80 до 160 мг/дм³ включительно допускается использовать как реагент LEI-5160 (при длине волны 420 - 460 нм), так и реагенты LEI-5180, LEI-5100 (при длине волны 580 - 620 нм).

При выполнении измерений учитывают мешающее влияние веществ, приведенных в Приложении А.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений должны соблюдаться следующие требования безопасности:

6.1 При выполнении анализов соблюдают правила техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

6.2 Реагенты LEI содержат серную кислоту в высокой концентрации. При работе с реагентами персонал должен использовать защитную одежду, резиновые перчатки и средства защиты глаз и кожи лица.

6.3 Все операции по пробоподготовке и термообработке необходимо проводить в вытяжном шкафу, т.к. при работе возможно выделение ядовитых газов и паров.

6.4 Кюветы, в которых полностью восстановлен бихромат калия (кюветы имеют интенсивный зеленый или зелено-голубоватый цвет раствора), могут содержать пары ртути. Такие кюветы разрешается открывать только в вытяжном шкафу.

6.5 В закрытых крышками кюветах при термообработке повышается давление, поэтому внезапное нарушение герметичности кюветы с пробой может привести к её разрыву и разбрызгиванию едкого содержимого. В связи с этим, перед использованием каждая новая кювета из упаковки должна быть осмотрена на предмет трещин, сколов и других повреждений, а также протечек. При наличии дефектов стекла и крышки кювету не используют. При наличии протечек реагента кювету также не используют.

6.6 Запрещается отвинчивать крышки кювет до их полного остывания после термообработки.

6.7 При работе с электроустановками выполняют требования электробезопасности по ГОСТ 12.1.019-79.

6.8 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

6.9 Организацию обучения персонала безопасности труда проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.0.004-90.

6.10 Утилизацию использованных реагентов необходимо проводить на специализированных предприятиях, занимающихся переработкой ртутьсодержащих отходов.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке результатов допускают лиц с высшим или средним специальным химическим образованием, или имеющих опыт работы в химической лаборатории и прошедших соответствующее обучение, а также инструктаж по ТБ. Допущенный к выполнению измерений оператор должен полностью освоить настоящую методику и в процессе тренировки уложиться в нормативы при выполнении процедур контроля погрешности.

8 Требования к условиям измерений

При проведении измерений соблюдают следующие условия:

- | | |
|--|--|
| - температура окружающего воздуха, °С | 15 ÷ 35; |
| - относительная влажность воздуха (при 25 °С), % | не более 80; |
| - атмосферное давление, кПа | 84 ÷ 106,0; |
| - электрическое напряжение питающей среды | (220 ⁺²² ₋₃₃) В |

Дополнительно учитывают требования инструкций по эксплуатации на используемые СИ.

9 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие операции:

9.1 При отборе проб учитывают требования ГОСТ 31861

Пробы воды отбирают в стеклянную или полимерную светонепроницаемую посуду с герметичными винтовыми или пришлифованными пробками. Объем отбираемой пробы – не менее 100 см³.

Сосуды из полимерных материалов допускается использовать только для хранения замороженных проб воды при температуре минус 20 °С.

Отбор проб проводят в день выполнения анализа. Если необходимо хранить пробы дольше 12 ч, то их консервируют серной кислотой с концентрацией 4 моль/дм³ до pH < 2, добавляя кислоту в количестве 1 % от объема пробы. При этом пробы воды хранят при температуре от 2 °С до 8 °С не более 5 суток в защищенном от света месте.

Срок хранения замороженных до минус 20 °С проб воды – не более 1 месяца.

Допускается хранение пробы при температуре (0 -4)°С сроком до 24 часов.

Необходимо принимать во внимание, что при хранении проб при температуре выше +4°С значение ХПК может снижаться на величину до 5 % за час. При замерзании и последующем размораживании пробы высока вероятность выделения некоторых компонентов в отдельную фазу, снижение гомогенности пробы, снижение ХПК пробы.

9.2 Приготовление растворов для градуировки фотометра и для контроля точности.

9.2.1 Приготовление раствора со значением ХПК 1000 мг/дм³ (раствор №1)

В мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой переносят 10 см³ раствора СО с аттестованным значением ХПК 10000±500 мг/дм³ и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора №1 - не более двух месяцев в защищенном от света месте, при температуре (2 - 8)°С.

Примечание – Аттестованное значение стандартного образца ГСО 7425-97 может находиться в диапазоне от (9500-10500) мг/дм³, фактическая концентрация приготавливаемого раствора № 1 должна быть скорректирована на аттестованное значение применяемой партии стандартного образца. При приготовлении растворов СО ХПК необходимо учитывать положения Инструкции по применению СО ХПК.

9.2.2 Приготовление градуировочных растворов для диапазона значений ХПК от 10 до 160 мг/дм³ (реагент LEI-5160).

В мерные колбы вместимостью 50 см³ мерными пипетками вносят 0,5; 1,0; 2,0; 3,5; 5,0; 8,0 см³ раствора №1 по п. 9.2.1 и доводят объемы в колбах дистиллированной водой (п. 3.2.2) до метки. Значения ХПК приготовленных растворов составляют соответственно 10; 20; 40; 70; 100; 160 мг/дм³. Градуировочные растворы со значением ХПК 10, 20, 40 и 70 мг/дм³ хранению не подлежат и должны использоваться в день приготовления, а с ХПК 100 и 160 мг/дм³ могут храниться не более 2 суток в защищенном от света месте и при температуре не выше 20 °С.

9.2.3 Приготовление градуировочных растворов для диапазона значений ХПК от 80 до 800 мг/дм³ и выше (реагенты LEI-5180 и реагенты LEI-5100).

В мерные колбы вместимостью 25 см³ мерными пипетками вносят 2; 2,5; 5; 10; 20; 25 см³ раствора по п. 9.2.1 и доводят объемы в колбах дистиллированной водой (п. 3.2.2.) до метки. Значения ХПК приготовленных растворов составляют соответственно 80; 100; 200; 400;

800 и 1000 мг/дм³. Данные растворы могут храниться не более 2 суток в защищенном от света месте и при температуре не выше 20 °С.

9.3 Фотометр готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации, в т.ч. прогревают источник излучения, устанавливают нуль прибора.

9.4 Градуировка фотометра

Градуировку анализатора проводят в соответствии с руководством по эксплуатации фотометра, с использованием градуировочных растворов по 9.2.2. и 9.2.3 в зависимости от диапазона измеряемых значений ХПК:

для LEI-5160 градуировку выполняют по точкам 0, 10; 20; 40; 70; 100; 160 мг/дм³,

для LEI-5180 градуировку выполняют по точкам 0, 80; 200; 400; 800 мг/дм³,

для LEI-5100 градуировку выполняют по точкам 0, 100; 200; 400; 800; 1000 мг/дм³,

В качестве нулевой пробы используют дистиллированную или деионизованную воду (п. 3.2.2). Градуировочные растворы и нулевую пробу воды подготавливают к измерениям аналогично анализируемым пробам (п. 10.2 – 10.5), измеряют значения оптической плотности растворов в реакционных сосудах при соответствующих длинах волн и устанавливают зависимость оптической плотности растворов от значения ХПК (градуировочная характеристика). Используют встроенное ПО фотометра, либо ПО, позволяющее строить графики и выполнять их статистическую обработку на ПК. Градуировочную характеристику признают стабильной, если абсолютное значение коэффициента линейной корреляции градуировочного графика $Y = A + B \cdot X$ не менее 0,995 (X – значение ХПК калибровочного раствора, Y – оптическая плотность раствора в кювете). Если коэффициент линейной корреляции $< 0,995$, градуировку фотометра повторяют, обращая особое внимание на правильность приготовления растворов СО.

9.5 Контроль стабильности градуировочной зависимости (градуировки).

Контроль стабильности градуировки проводят не реже 1 раза в месяц (либо в соответствии с периодичностью, установленной в документах СМК лаборатории), а также при смене партии реагента или изменении условий анализа.

Для контроля стабильности градуировки используют образцы контроля, представляющие собой свежеприготовленные градуировочные растворы СО ХПК, с концентрацией соответствующие началу, середине и концу планируемого диапазона измерений. Измерения проводят в полном соответствии с разделом 10.

Градуировочную зависимость считают стабильной, если для каждого образца для контроля выполняется условие (1)

$$\frac{C - C_{OK}}{C_{OK}} \leq K_{cp} \quad (1)$$

где C – значение ХПК, вычисленное по градуировочной характеристике,

C_{OK} – номинальное значение ХПК образца для контроля,

K_{cp} – норматив контроля;

$$K_{cp} = 0,7 \cdot \delta \quad (2)$$

δ - границы относительной погрешности, %, (таблица 1).

Если условие стабильности не выполняется только для одного образца, то повторно анализируют этот образец для исключения результата, содержащего грубую ошибку.

Если градуировка нестабильна, выясняют причины нестабильности и повторяют контроль стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировки прибор градуируют заново с использованием новых кювет с реагентами. Дополнительно проверяют исправность фотометра, правильность приготовления и хранения градуировочных растворов, работу оператора.

10 Порядок выполнения измерений

При определении бихроматной окисляемости воды выполняют следующие основные операции

10.1 Пробу воды тщательно усредняют и при необходимости гомогенизируют; в отдельных случаях для гомогенизации необходимо использовать лабораторный блендер.

Если проба содержит видимую невооруженным глазом дисперсную фазу (взвесь, эмульсию, волокна, осадок, нерастворенные органические вещества), то непосредственно в процессе взятия аликвоты, для обеспечения её однородности, пробу интенсивно перемешивают, используя подходящее перемешивающее устройство (магнитную мешалку, верхнеприводную мешалку). Взятие аликвоты объёмом 2,00 см³ необходимо выполнять быстро, из центра емкости. Для низкоомогенных проб рекомендуется использовать пипетки или наконечники дозаторов с входным отверстием увеличенного диаметра. В качестве нулевой пробы используют дистиллированную воду по п. 3.2.2.

10.2 Берут из упаковки закрытую кювету с реагентом, и интенсивно встряхивают, чтобы поднять со дна осадок. Аккуратно отвинчивают крышку, ставят кювету в штатив, пипеткой или дозатором вносят 2,00 см³ пробы (пипетку держат так, чтобы её кончик не касался горлышка кюветы, её стенок, микрокапель реагента вблизи горлышка; кювета должна быть неподвижна, для чего используют штатив для пробирок). Немедленно надевают и плотно завинчивают крышку, держа кювету за верхнюю часть. Соблюдают осторожность, так как кювета нагревается. Несколько раз переворачивают кювету для полного перемешивания содержимого, держа её за крышку, т.к. после перемешивания кювета сильно нагревается. Работу проводят в защитной одежде, очках и резиновых перчатках.

Протирают стенки кювет и помещают в термостат, предварительно нагретый до температуры (140 – 150)°С. Температура выдержки кювет - 150°С, время выдержки – 120 минут. Для дополнительной безопасности перед термостатом устанавливают защитный экран.

10.3 После окончания термостатирования питание термостата отключают и дают остыть в течение 20-30 минут. Затем кюветы вынимают и, держа за крышку, переворачивают дважды для перемешивания содержимого. Ставят кюветы в штатив и охлаждают до комнатной температуры. Проводят визуальный контроль уровня раствора в кюветах. Если объём раствора в кюветах заметно уменьшился, что возможно из-за нарушения герметичности крышек, такую кювету бракуют и выполняют термообработку новой порции пробы заново.

10.4 Перед установкой в фотометр, наружные поверхности кювет протирают сначала слегка увлажненной, затем сухой безворсовой тканевой салфеткой (также можно использовать специальные бумажные салфетки для протирки оптических кювет). При дальнейших манипуляциях кюветы берут руками только за верхнюю часть или за крышку.

Следует убедиться, что дисперсная фаза в кюветах полностью осела на дно, и раствор над осадком полностью прозрачен. В противном случае результат фотометрии окажется неверным. Если раствор в кювете не полностью прозрачный (мутный или опалесцирующий), то его оставляют отстояться дополнительное время (не менее 12 часов). Если после отстаивания раствор остаётся мутным, то анализ такой пробы повторяют, предварительно разбавив её дистиллированной водой.

10.5 Измеряют оптическую плотность кювет с образцами при длине волны 440±20 нм при использовании реагента LEI-5160 (п. 5.2) или при 600±20 нм при использовании реагентов LEI-5180, LEI-5100 (п.5.3). Измерения выполняют согласно инструкции по эксплуатации фотометра.

10.6 Для каждой кюветы рекомендуется выполнять 3 последовательных измерения оптической плотности, поворачивая кювету вокруг своей оси на угол (100 – 120) градусов и вновь выполняя измерение. В этом случае за оптическую плотность раствора в кювете (или ХПК раствора в кювете) принимают среднее арифметическое измерений одной кюветы. При использовании данного приёма затраты времени увеличиваются, однако точность измерений в некоторых случаях возрастает, за счёт нивелирования ошибки, связанной с возможными

неоднородностями стеклянных стенок кювет.

10.7 Если ПО фотометра позволяет хранить градуировочную зависимость и настраивать вывод данных, то результат измерений получают в единицах концентрации (ХПК). В ином случае пересчет значений оптической плотности в ХПК проводят, используя градуировочную зависимость по п. 9.4.

10.8 Если ожидаемое или фактическое значение ХПК пробы превышает 800 мг/дм³ (для реагента LEI-5180) или 1000 мг/дм³ (для реагента LEI-5100), то пробу разбавляют, но не более, чем в 100 раз. Коэффициент разбавления пробы, Q , вычисляют по формуле (2):

$$Q = \frac{V_k}{V_{al}}, \quad (2)$$

где V_k – объем мерной колбы, см³;

V_{al} – объем порции исходной пробы, см³.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Массовую концентрацию бихроматной окисляемости воды (C) (мг/дм³) в одной аликвоте исследуемой пробы рассчитывают по формуле

$$C = Q \cdot \frac{\bar{Y} - A}{B}, \quad (3)$$

где \bar{Y} – значение оптической плотности, Б;

B – угловой коэффициент уравнения градуировки по п. 9.4;

A – свободный член уравнения градуировки по п. 9.4;

Q – коэффициент разбавления пробы.

11.2 За результат измерений массовой концентрации бихроматной окисляемости воды принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных измерений, если выполняется условие (4)

$$\frac{2 \cdot |C_1 - C_2| \cdot 100}{(C_1 + C_2)} \leq r \quad (4)$$

где C_1, C_2 – результаты параллельных измерений, мг/дм³;

r – значение предела повторяемости по таблице 2.

Если относительное расхождение превышает предел повторяемости r , необходимо выполнить еще одно измерение ХПК пробы.

Если относительный диапазон (5) результатов трех измерений меньше или равен по значению критическому диапазону $CR_{0,95}(3)$ для уровня вероятности 95% и числе определений $n=3$, то в качестве окончательного результата указывают среднее арифметическое значение результатов трех измерений.

$$\frac{3 \cdot |C_{\max} - C_{\min}| \cdot 100}{(C_1 + C_2 + C_3)} \leq CR_{0,95}(3) \quad (5)$$

Значения критического диапазона представлены в таблице 2.

Если диапазон результатов трех определений больше критического диапазона по (5), выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений массовой концентрации бихроматной окисляемости воды в соответствии с требованиями разделов 9 и 10.

Таблица 2 – Пределы повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя параллельными результатами измерений), r , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , %	Критический диапазон (относительное значение допускаемого расхождения между тремя результатами измерений), $R_{0,95}(3)$, %
от 10 до 100 вкл.	20	28	23
св. 100 до 500 вкл.	14	19	17
св. 500 до 100000	11	14	13

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерений массовой концентрации бихроматной окисляемости воды представляют в виде:

$$\bar{C} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, P=0,95, \quad (6)$$

где \bar{C} – результат измерений массовой концентрации бихроматной окисляемости воды, мг/дм³;

Δ – границы абсолютной погрешности измерений, рассчитываемые по формуле

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{C}}{100}, \quad (7)$$

где δ – показатель точности методики измерений по таблице 1, %.

12.2 Границы абсолютной погрешности измерений, вычисленной по (7) округляют до двух значащих цифр.

Числовое значение результата измерения ХПК при записи округляют:

в диапазоне от 10 до 1000 мг/дм³ - до 1 мг/дм³;

в диапазоне от 1000 до 10000 мг/дм³ - до 10 мг/дм³;

в диапазоне от 10000 мг/дм³ и выше - до 100 мг/дм³.

13 Контроль точности результатов измерений

13.1 Контроль воспроизводимости результатов измерений массовой концентрации бихроматной окисляемости воды.

Контроль воспроизводимости результатов измерений массовой концентрации бихроматной окисляемости воды, в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6, проводится в следующей последовательности.

Контроль проводят при получении результатов измерений в условиях воспроизводимости. При этом образцы для выполнения измерений должны быть однородны, их количество должно быть подготовлено с необходимым для возможных повторных измерений резервом.

Результаты параллельных измерений, полученные в каждой лаборатории, должны пройти проверку приемлемости по п. 11.2, т.е. относительное расхождение между результатами двух параллельных определений, полученные в каждой лаборатории, не должно превышать значения предела повторяемости (r), приведенного в таблице 2.

Контроль окончательных результатов измерений, полученных в разных лабораториях, проводят, сравнивая относительное расхождение между двумя средними результатами, полученными в разных лабораториях, с критической разностью $CD_{0,95}$:

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}, \quad (8)$$

где r, R – пределы повторяемости и воспроизводимости по таблице 2.

Примечание – Формула (8) применима только в случае, если в каждой серии результатов единичных определений результат измерений получен как среднее из двух ($n_1 = n_2 = n$), т.е. всего получено 4 результата, по 2 в каждой лаборатории.

Если относительное расхождение превышает значение критической разности, контроль повторяют. При повторном превышении выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

13.2 Контроль погрешности результатов измерений массовой концентрации бихроматной окисляемости воды

Контроль погрешности результатов измерений массовой концентрации бихроматной окисляемости воды проводится в соответствии с п. 5.5 РМГ 76 с применением образцов для контроля (далее - ОК). В качестве образцов для контроля применяют ГСО 7425-97.

При реализации контрольной процедуры получают результат контрольного измерения массовой концентрации бихроматной окисляемости воды в ОК \bar{C} и сравнивают его с аттестованным значением A .

Результат контрольной процедуры рассчитывают по формуле

$$K_k = \bar{C} - A \quad (9)$$

Норматив контроля рассчитывают по формуле

$$K = \Delta \quad (10)$$

где Δ - показатель точности результатов измерений в соответствии с формулой (7).

Сопоставляют результат контрольной процедуры с нормативом контроля. Если результат контрольной процедуры удовлетворяет требованиям

$$|K_k| \leq K \quad (11)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

В случае невыполнения условиям (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Приложение А (обязательное)

А.1 Мешающие влияния

Метод практически не подвержен мешающим влияниям.

Наиболее частый мешающий фактор – высокое содержание хлоридов. Хлориды маскируются входящим в состав реагента сульфатом ртути (II). При концентрации хлоридов в пробе более 1000 мг/дм^3 пробу разбавляют, но не более чем в 10 раз.

Иные мешающие факторы:

- сульфиды с концентрацией свыше 1 мг/дм^3
- нитриты с концентрацией свыше 10 мг/дм^3
- марганец (II) с концентрацией свыше 50 мг/дм^3
- железо (II) с концентрацией свыше 50 мг/дм^3

Для устранения данных факторов пробу разбавляют, либо вводят поправку в расчёт значения ХПК, используя простейшие стехиометрические расчёты.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. РМГ 76-2014 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
2. РМГ 61-2010 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки
3. ГОСТ Р 8.563–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений

УДК: 543.3: 543.42.422.5: 543.87.872:535.24

Ключевые слова: Анализ воды, Абсорбционный спектральный анализ (с применением излучения различных длин волн видимого света), Окисляемость, Фотометрия

Страница 16