ГОСТ Р 51211—98

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Методы определения содержания поверхностно-активных веществ

Издание официальное

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды»

ВНЕСЕН Управлением агролегпрома и химической продукции Госстандарта России

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 27 октября 1998 г. № 384

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

4 ПЕРЕИЗДАНИЕ

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Методы определения содержания поверхностно-активных веществ

Drinking water. Methods for determination of surfactants

Дата введения 1999—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы определения массовой концентрации поверхностно-активных веществ в питьевой воде.

Метод 1 предназначен для определения массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ в питьевой воде флуориметрией в диапазоне концентраций 0,025 — 2,0 мг/дм^3 без разбавления пробы.

Метод 2 предназначен для определения массовой концентрации катионных поверхностно-активных веществ в питьевой воде флуориметрией в диапазоне концентраций 0,01 — 2,0 мг/дм^3 без разбавления пробы.

Метод 3 предназначен для определения массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ в питьевой воде спектрофотометрией в диапазоне концентраций 0,015 — 0,25 мг/дм^3.

Методы могут быть использованы для целей сертификации.

Допускается использовать методы для определения поверхностно-активных веществ в воде поверхностных и подземных источников хозяйственно-питьевого водоснабжения.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ 2603—79 Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4198—75 Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия

ГОСТ 4199—76 Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 24104—88* Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

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

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р 51593—2000 Вода питьевая. Отбор проб

3 Метод 1

3.1 Сущность метода

Метод основан на экстракции из пробы воды хлороформом ионных пар анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) с красителем (трипафлавин, акридиновый желтый или акридиновый оранжевый) и определении концентрации АПАВ по интенсивности флуоресценции полученного экстракта, регистрируемой флуориметром.

3.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы

Анализатор жидкости (флуориметр), позволяющий регистрировать флуоресценцию в области спектра 500—550 нм при возбуждении в области 400—480 нм с допускаемой погрешностью измерения ±10 %.

Государственный стандартный образец состава анионных поверхностно-активных веществ, содержащий 0,1 г додецилсульфата натрия.

Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности по ГОСТ 24104, с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 25, 100 и 1000 $см^3$ 2-го класса точности.

Пипетки градуированные по ГОСТ 29227 вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$ 2-го класса точности исполнения 1, 2 и 6.

Стаканы лабораторные термостойкие вместимостью 500 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Колбы плоскодонные вместимостью 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Воронки делительные вместимостью 50 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Фильтры обеззоленные «красная лента».

Бумага индикаторная универсальная.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Хлороформ, х. ч. или ч. д. а.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х. ч.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 (плотность 1,19 $г/см^3$), х. ч.

Красители: трипафлавин, ч. или акридиновый желтый, ч., или акридиновый оранжевый, ч.

3.3 Отбор проб

Пробы питьевой воды отбирают по ГОСТ Р 51593.

Объем пробы воды для определения массовой концентрации АПАВ должен быть не менее 50 $см^3$.

Срок хранения пробы от момента отбора пробы до проведения измерений не должен превышать одних суток в нормальных климатических условиях.

Фильтровать пробу не допускается.

При необходимости пробу консервируют добавлением 2—4 $см^3$ хлороформа на 1 $дм^3$ пробы. Срок хранения консервированной пробы — не более семи суток при температуре 4 °С—6 °С.

* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001.

3.4 Порядок подготовки к проведению определения

3.4.1 Стеклянную посуду моют без применения составов, содержащих поверхностно-активные вещества.

3.4.2 Приготовление раствора красителя массовой концентрации 0,1 г/дм^3

Для приготовления раствора красителя в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают навеску 10,0 мг трипафлавина или акридинового желтого, или акридинового оранжевого, доводят объем до метки дистиллированной водой, раствор тщательно перемешивают. Раствор при наличии осадка следует отфильтровать через фильтр «красная лента». Раствор пригоден для использования в течение одного месяца при хранении в стеклянной посуде в темноте в нормальных климатических условиях.

3.4.3 Приготовление раствора соляной кислоты с объемной долей 1 %

Для приготовления раствора соляной кислоты помещают в стакан из термостойкого стекла 250 см^3 дистиллированной воды и медленно, при перемешивании, добавляют 5 см^3 соляной кислоты и затем разбавляют дистиллированной водой до 500 см^3.

3.4.4 Приготовление раствора гидроокиси натрия с массовой долей 5 %

Для приготовления раствора в стакан наливают 250 см^3 дистиллированной воды и медленно добавляют 25 г гидроокиси натрия, тщательно перемешивая раствор. После полного растворения гидроокиси натрия раствор доводят дистиллированной водой до 500 см^3. Раствор пригоден для использования в течение двух месяцев при хранении в сосуде из полиэтилена в нормальных климатических условиях.

3.4.5 Приготовление растворов АПАВ

3.4.5.1 Раствор АПАВ массовой концентрации 100 мг/дм^3 готовят из государственного стандартного образца состава АПАВ путем растворения содержимого ампулы (0,1 г) в 1000 см^3 дистиллированной воды.

Раствор пригоден для использования в течение одного месяца при хранении в нормальных климатических условиях.

3.4.5.2 Градуировочный раствор АПАВ массовой концентрации 1,0 мг/дм^3 готовят разбавлением 10 см^3 раствора АПАВ концентрации 100 мг/дм^3 в мерной колбе вместимостью 1000 см^3, доводя объем раствора до метки дистиллированной водой.

Раствор используют в день приготовления.

3.4.6 Подготовка анализатора к измерениям и его градуировка

3.4.6.1 Подготовку прибора к работе проводят в соответствии с инструкцией изготовителя. Возбуждение флуоресценции проводится в интервале длин волн 430—470 нм, регистрация флуоресценции — в интервале 500—550 нм.

3.4.6.2 Градуировку анализатора осуществляют измерением интенсивности флуоресценции экстрактов градуировочного раствора и холостой пробы.

3.4.6.3 Для приготовления экстракта градуировочного раствора в делительную воронку вместимостью 50 см^3 помещают 5 см^3 раствора АПАВ концентрации 1 мг/дм^3 по 3.4.5.2, добавляют 4 см^3 дистиллированной воды, 1,0 см^3 раствора соляной кислоты по 3.4.3, 1 см^3 раствора красителя по 3.4.2, 5 см^3 хлороформа и проводят экстракцию в течение 30 с путем переворачивания делительной воронки. После разделения фаз 2,5—3 см^3 экстракта (нижнего слоя) помещают в кювету анализатора и измеряют интенсивность флуоресценции градуировочного раствора $I_{гр}$.

3.4.6.4 Экстракт холостой пробы готовят, используя вместо стандартного раствора АПАВ дистиллированную воду. В делительную воронку помещают 9 см^3 дистиллированной воды, 1,0 см^3 раствора соляной кислоты по 3.4.3,

1 см³ раствора красителя и 5 см³ хлороформа. После разделения фаз 2,5—3 см³ экстракта (нижнего слоя) помещают в кювету анализатора и измеряют интенсивность флуоресценции I_0.

3.4.6.5 При использовании анализатора, предусматривающего автоматическую градуировку, настройку режима «Фон» проводят по экстракту холостой пробы; для градуировки используют экстракт градуировочного раствора.

3.4.6.6 Для получения результатов определения АПАВ в «ручном режиме» вычисляют градуировочный коэффициент f по формуле

$$f = \frac{c_{гр}}{I_{гр} - I_0}, \qquad (1)$$

где $c_{гр}$ — массовая концентрация АПАВ в градуировочном растворе ($c_{гр}$ = = 1 мг/дм³);

$I_{гр}$ — интенсивность флуоресценции экстракта градуировочного раствора по 3.4.6.3, отн.ед.;

I_0 — интенсивность флуоресценции экстракта холостой пробы по 3.4.6.4, отн.ед.

3.5 Порядок проведения определения

3.5.1 Используя универсальный индикатор, определяют pH пробы воды, отобранной по 3.3, pH пробы должен быть в пределах 5—8 ед. Если pH отличается от указанного значения, его корректируют добавлением раствора гидроокиси натрия по 3.4.4 или раствора соляной кислоты по 3.4.3. Помещают 5 см³ пробы воды и 4 см³ дистиллированной воды в делительную воронку вместимостью 50 см³. Затем в делительную воронку с пробой добавляют 1,0 см³ раствора соляной кислоты по 3.4.3, 1 см³ раствора красителя по 3.4.2, 5 см³ хлороформа и проводят экстракцию в течение 30 с путем переворачивания делительной воронки. После разделения фаз отбирают в кювету 2,5—3 см³ экстракта (нижнего слоя) и измеряют интенсивность флуоресценции $I_{изм}$ или концентрацию АПАВ $c_{изм}$ анализатором.

3.5.2 Если измеренная концентрация АПАВ превышает 2 мг/дм³, то экстракт (2 см³) разбавляют хлороформом до метки в мерной колбе вместимостью 25 см³ и повторно проводят измерение. Если после экстракции водный слой не окрашен, определение необходимо повторить с новой порцией пробы воды, добавляя больший объем красителя (2—5 см³).

3.6 Правила обработки результатов определения

3.6.1 При использовании анализатора, допускающего автоматическую градуировку, массовую концентрацию АПАВ в экстракте $c_{изм}$, мг/дм³, определяют на приборе в процессе измерения.

3.6.2 При измерениях в «ручном режиме» концентрацию АПАВ в экстракте $c_{изм}$, мг/дм³, вычисляют по формуле

$$c_{изм} = f(I_{изм} - I_0), \qquad (2)$$

где f — градуировочный коэффициент, вычисленный по 3.4.6.6;

$I_{изм}$ — интенсивность флуоресценции экстракта пробы, измеренная прибором по 3.5.1, отн.ед.;

I_0 — интенсивность флуоресценции экстракта холостой пробы, измеренная прибором по 3.4.6.4, отн.ед.

3.6.3 Массовую концентрацию АПАВ в пробе воды c, мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$c = c_{изм}\, k, \qquad (3)$$

где $c_{изм}$ — концентрация АПАВ, измеренная анализатором по 3.6.1 или вычисленная по 3.6.2, мг/дм^3;

k — коэффициент разбавления экстракта. Если экстракт не разбавляют, то $k = 1$; при разбавлении экстракта до 25 см^3 $k = 5$.

3.7 Допустимая погрешность

3.7.1 Погрешность результатов определения при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ приведена в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измеряемой массовой концентрации АПАВ, мг/дм^3	Границы погрешности, %
От 0,025 до 0,1 включ.	±65
Св. 0,1 » 1,0 »	±50
» 1,0 » 2,0 »	±25

3.7.2 Нормативы контроля точности при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ и числе измерений $n = 2$ приведены в таблице 2.

Таблица 2

Диапазон измеряемой массовой концентрации АПАВ, мг/дм^3	Нормативы контроля точности, %		
	сходимости d	воспроизводимости D	погрешности K
От 0,025 до 0,1 включ.	25	65	80
Св. 0,1 » 1,0 »	15	50	65
» 1,0 » 2,0 »	8	25	40

3.7.3 За результат определения принимают среднеарифметическое значение результатов не менее двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать значение норматива сходимости d. Числовое значение результата определения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение допускаемого расхождения результатов параллельных определений.

3.7.4 Контроль точности измерений проводят в соответствии с правилами, изложенными в приложении А.

3.8 Правила оформления результатов

Полученные результаты анализа регистрируют в протоколах, в которых указывают:

порядковый номер пробы;

дату отбора пробы и анализа;

результат измерения с указанием погрешности;

фамилию исполнителя.

4 Метод 2

4.1 Сущность метода

Метод основан на экстракции из пробы воды хлороформом ионных пар катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ) с красителем (эозин) и определении концентрации КПАВ по интенсивности флуоресценции полученного экстракта, регистрируемой флуориметром.

4.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы

Анализатор жидкости (флуориметр), позволяющий регистрировать флуоресценцию в области спектра 550—600 нм при возбуждении в области 480—550 нм, с допускаемой погрешностью измерения ±10 %.

Государственный стандартный образец состава катионных поверхностно-активных веществ, содержащий 0,1 г цетилпиридиния.

Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Колбы мерные по ГОСТ 1770, вместимостью 25, 100 и 1000 см^3, 2-го класса точности.

Пипетки мерные по ГОСТ 29227, вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3, 2-го класса точности исполнения 1, 2 и 6.

Стаканы лабораторные термостойкие вместимостью 500 и 1000 см^3 по ГОСТ 25336.

Колбы плоскодонные вместимостью 1000 см^3 по ГОСТ 25336.

Воронки делительные вместимостью 50 см^3 по ГОСТ 25336.

Пробирки мерные с делениями Г2-10-0,1 ХС по ГОСТ 1770.

Фильтры обеззоленные «красная лента».

Бумага индикаторная универсальная.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Хлороформ, х. ч. или ч. д. а.

Ацетон по ГОСТ 2603, ч. д. а.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х. ч.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 (плотность 1,19 г/см^3), х. ч.

Натрий тетраборнокислый, 10-водный по ГОСТ 4199, ч. д. а.

Краситель эозин, ч. д. а.

4.3 Отбор проб

Пробы питьевой воды отбирают по ГОСТ Р 51593.

Объем пробы воды для определения массовой концентрации КПАВ должен быть не менее 50 см^3.

Срок хранения пробы от момента отбора пробы до проведения измерений не должен превышать одних суток в нормальных климатических условиях. Фильтровать пробу не допускается.

4.4 Порядок подготовки к проведению определения

4.4.1 Подготовка посуды — по 3.4.1.

4.4.2 Приготовление раствора красителя массовой концентрации 100 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают точную навеску 10,0 мг эозина, доводят объем до метки дистиллированной водой, раствор тщательно перемешивают. Раствор при наличии осадка следует отфильтровать через фильтр «красная лента». Раствор пригоден для использования в течение двух месяцев при хранении в стеклянной посуде в темноте в нормальных климатических условиях.

Приготовление раствора красителя массовой концентрации 10 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ раствора эозина концентрации 100 мг/дм³ и доводят объем до метки дистиллированной водой. Раствор пригоден для использования в течение недели при хранении в стеклянной посуде в темноте в нормальных климатических условиях.

4.4.3 Приготовление раствора соляной кислоты с объемной долей 1 % — по 3.4.3.

4.4.4 Приготовление раствора натрия тетраборнокислого молярной концентрации 0,05 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 200 см³ помещают навеску 3,8 г натрия тетраборнокислого 10-водного, растворяют в дистиллированной воде и доводят раствор до метки дистиллированной водой. Раствор пригоден для использования в течение двух месяцев при хранении в сосуде из полиэтилена в нормальных климатических условиях.

4.4.5 Приготовление раствора гидроокиси натрия с массовой долей 5 % по 3.4.4.

4.4.6 Приготовление растворов КПАВ

4.4.6.1 Раствор КПАВ массовой концентрации 100 мг/дм³ готовят из государственного стандартного образца состава КПАВ путем растворения содержимого ампулы (0,1 г) в 1000 см³ дистиллированной воды.

Раствор пригоден для использования в течение одного месяца при хранении в нормальных климатических условиях.

4.4.6.2 Градуировочный раствор КПАВ массовой концентрации 1 мг/дм³ готовят разбавлением 10 см³ раствора КПАВ концентрации 100 мг/дм³ в мерной колбе вместимостью 1000 см³, доводя объем до метки дистиллированной водой.

Раствор используют в день приготовления.

4.4.7 Подготовка анализатора к измерениям и его градуировка

4.4.7.1 Подготовку прибора к работе проводят в соответствии с инструкцией изготовителя. Возбуждение флуоресценции проводится в интервале длин волн 510—530 нм, регистрация флуоресценции — в интервале 570—590 нм.

4.4.7.2 Градуировку анализатора осуществляют измерением интенсивности флуоресценции экстрактов градуировочного раствора и холостой пробы.

4.4.7.3 Для приготовления экстракта градуировочного раствора в делительную воронку вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ раствора КПАВ концентрации 1 мг/дм³ по 4.4.6.2, добавляют 2 см³ раствора натрия тетраборнокислого по 4.4.4, 0,5 см³ раствора красителя массовой концентрации 10 мг/дм³ по 4.4.2, 5 см³ хлороформа и проводят экстракцию в течение 30 с переворачиванием делительной воронки. После разделения фаз отбирают 4 см³ экстракта (нижнего слоя) в пробирку, смешивают с 1 см³ ацетона и 2,5—3 см³ смеси помещают в кювету анализатора. Измеряют интенсивность флуоресценции экстракта градуировочного раствора $I_{1,гр}$ или используют приготовленный экстракт для автоматической градуировки. Следует избегать попадания водной фазы в смесь хлороформа и ацетона.

4.4.7.4 Экстракт холостой пробы готовят, используя вместо стандартного раствора КПАВ дистиллированную воду. В делительную воронку помещают 5 см³ дистиллированной воды, 0,5 см³ раствора красителя массовой концентрации 10 мг/дм³ по 4.4.2, 2 см³ раствора натрия тетраборнокислого по 4.4.4 и 5 см³ хлороформа. После разделения фаз отбирают 4 см³ экстракта (нижнего слоя) в пробирку, смешивают с 1 см³ ацетона и 2,5—3 см³ смеси помещают в

кювету анализатора. Измеряют интенсивность фоновой флуоресценции $I_{1,0}$ или используют этот экстракт для настройки режима «Фон».

4.4.7.5 При использовании анализатора, предусматривающего автоматическую градуировку, настройку режима «Фон» проводят по экстракту холостой пробы, для градуировки используют экстракт градуировочного раствора.

4.4.7.6 Для получения результатов определения КПАВ в «ручном режиме» вычисляют градуировочный коэффициент f_1 по формуле

$$f_1 = \frac{c_{1,\text{гр}}}{I_{1\,\text{гр}} - I_{1,0}}, \qquad (4)$$

где $c_{1,\text{гр}}$ — массовая концентрация КПАВ в градуировочном растворе ($c_{1,\text{гр}}$ = = 1 мг/дм^3);

$I_{1,\text{гр}}$ — интенсивность флуоресценции экстракта градуировочного раствора, измеренная по 4.4.7.3, отн.ед.;

$I_{1,0}$ — интенсивность флуоресценции экстракта холостой пробы, измеренная по 4.4.7.4, отн.ед.

4.5 Порядок проведения определения

4.5.1 Используя универсальный индикатор, контролируют pH пробы воды, отобранной по 4.3, pH должен быть в пределах 5—9 ед. Если pH пробы отличается от указанного значения, его корректируют добавлением раствора гидроокиси натрия по 4.4.5 или соляной кислоты по 4.4.3. Помещают 5 см^3 пробы в делительную воронку вместимостью 250 см^3, добавляют 0,5 см^3 раствора красителя массовой концентрации 10 мг/дм^3 по 4.4.2, 2 см^3 раствора натрия тетраборнокислого по 4.4.4, 5 см^3 хлороформа и проводят экстракцию в течение 30 с переворачиванием делительной воронки. После разделения фаз отбирают 4 см^3 экстракта (нижнего слоя) в пробирку, смешивают с 1 см^3 ацетона и, отбирая в кювету 2—3 см^3 полученного раствора, измеряют интенсивность флуоресценции $I_{1,\text{изм}}$ или концентрацию КПАВ $c_{1,\text{изм}}$ анализатором.

Если измеренная концентрация КПАВ превышает 2 мг/дм^3, то экстракт (5 см^3) разбавляют хлороформом до метки в мерной колбе вместимостью 25 см^3 и повторно проводят измерение. Если после экстракции водный слой не окрашен, определение необходимо повторить с новой порцией пробы воды, добавляя больший объем красителя (2—5 см^3).

4.6 Правила обработки результатов определения

4.6.1 При использовании анализатора, допускающего автоматическую градуировку, массовую концентрацию КПАВ в экстракте $c_{1,\text{изм}}$, мг/дм^3, определяют на приборе в процессе измерения.

4.6.2 При измерениях в «ручном режиме» массовую концентрацию КПАВ в экстракте $c_{1,\text{изм}}$, мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$c_{1,\text{изм}} = f_1(I_{1,\text{изм}} - I_{1,0}), \qquad (5)$$

где f_1 — градуировочный коэффициент, вычисленный по 4.4.7.6;

$I_{1,\text{изм}}$ — интенсивность флуоресценции экстракта пробы, измеренная прибором по 4.5.1, отн.ед.;

$I_{1,0}$ — интенсивность флуоресценции экстракта холостой пробы, измеренная прибором по 4.4.7.4, отн.ед.

4.6.3 Массовую концентрацию КПАВ в пробе воды c_1, мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$c_1 = c_{1,изм}\, k_1\, k_2, \qquad (6)$$

где k_1 — коэффициент разбавления экстракта.
Если экстракт не разбавляют, то $k_1 = 1$; при разбавлении экстракта до 25 см^3 $k_1 = 5$;

k_2 — степень концентрирования пробы при экстракции. Если объем пробы 5 см^3, то $k_2 = 1$; при объеме пробы 20 см^3 $k_2 = 0{,}25$.

4.7 Допустимая погрешность определения

4.7.1 Погрешность результатов определения при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ приведена в таблице 3.

Таблица 3

Диапазон измеряемой массовой концентрации КПАВ, мг/дм^3	Границы погрешности, %
От 0,01 до 0,1 включ.	±65
Св. 0,1 » 1,0 »	±50
» 1,0 » 2,0 »	±25

4.7.2 Нормативы контроля точности при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ и числе измерений $n = 2$ приведены в таблице 4.

Таблица 4

Диапазон измеряемой массовой концентрации КПАВ, мг/дм^3	Нормативы контроля точности, %		
	сходимости d	воспроизводимости D	погрешности K
От 0,01 до 0,1 включ.	30	80	95
Св. 0,1 » 1,0 »	20	40	65
» 1,0 » 2,0 »	15	25	40

4.7.3 За результат определения принимают среднеарифметическое значение результатов не менее двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать значение норматива сходимости d. Числовое значение результата определения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение допускаемого расхождения результатов параллельных определений.

4.7.4 Контроль точности — по 3.7.4.

4.8 Правила оформления результатов — по 3.8.

5 Метод 3

5.1 Сущность метода

Метод основан на образовании в щелочной среде ассоциатов анионных поверхностно-активных веществ с метиленовым синим и экстракции этих ассоциатов хлороформом с последующей обработкой полученного экстракта кислотой для устранения мешающих факторов и определении концентрации АПАВ по оптической плотности полученного экстракта спектрофотометрией.

5.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий регистрировать оптическую плотность при длине волны 650 нм с пределом допускаемых значений основной абсолютной погрешности измерения коэффициента пропускания ±2 %.

Государственный стандартный образец состава анионных поверхностно-активных веществ, содержащий 0,1 г додецилсульфата натрия.

Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

pH-метр лабораторный с пределом допускаемых значений основной абсолютной погрешности ±0,1 ед. pH.

Колбы мерные по ГОСТ 1770, вместимостью 25, 50, 100 и 1000 см^3, 2-го класса точности.

Пипетки градуированные по ГОСТ 29227, вместимостью 5 и 10 см^3, 2-го класса точности исполнения 1, 2 и 6.

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770, вместимостью 5, 10, 100 и 1000 см^3, 2-го класса точности.

Стаканы химические вместимостью 1000 и 2000 см^3 по ГОСТ 25336.

Воронки делительные вместимостью 250 см^3 по ГОСТ 25336.

Бумага индикаторная универсальная.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Хлороформ, х. ч. или ч. д. а.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х. ч.

Кислота серная по ГОСТ 4204 (плотность 1,83 г/см^3), х. ч.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х. ч.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198, ч. д. а.

Метиленовый синий, ч.

5.3 Отбор проб — по 3.3. Объем пробы воды должен быть не менее 200 см^3.

5.4 Порядок подготовки к проведению определения

5.4.1 Подготовка посуды — по 3.4.1.

5.4.2 Приготовление нейтрального раствора метиленового синего

Для приготовления нейтрального раствора метиленового синего помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 0,35 г метиленового синего, добавляют 500 см^3 дистиллированной воды и оставляют на 24 ч до полного растворения навески. Содержимое колбы перемешивают и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор пригоден для использования в течение шести месяцев при хранении в нормальных климатических условиях.

5.4.3 Приготовление кислого раствора метиленового синего

Для приготовления кислого раствора метиленового синего помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 0,35 г метиленового синего, растворяют его в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют к раствору 6,5 см^3 серной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной

водой. Раствор готовят за 24 ч до использования. Раствор пригоден для использования в течение шести месяцев при хранении в нормальных климатических условиях.

5.4.4 Приготовление фосфатного буферного раствора

16,33 г калия фосфорнокислого помещают в стакан вместимостью 2 дм^3 и растворяют его в 1,2 дм^3 дистиллированной воды, отмеривая воду цилиндром. Затем помещают в стакан вместимостью 1 дм^3 5,04 г гидроокиси натрия и растворяют ее в 630 см^3 дистиллированной воды, отмеривая воду цилиндром. Оба раствора смешивают в стакане вместимостью 2 дм^3, доливая водный раствор гидроокиси натрия в раствор фосфорнокислого калия, и выдерживают в течение суток. Измеряют pH-метром значение pH полученного буферного раствора. pH раствора должен быть равен 10 ед. При необходимости доводят значение pH до 10, прибавляя небольшими порциями раствор фосфорнокислого калия (если pH больше 10) или раствор гидроокиси натрия (если pH меньше 10).

5.4.5 Готовят растворы АПАВ по 3.4.5.

5.4.6 Готовят градуировочные растворы АПАВ.

Для приготовления градуировочных растворов АПАВ в 6 мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают, отмеривая пипетками соответствующей вместимости, 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 25,0 см^3 раствора АПАВ массовой концентрации 1 мг/дм^3 по 5.4.5 и доводят объемы растворов в каждой колбе до метки дистиллированной водой. Одну колбу наполняют до метки дистиллированной водой; раствор АПАВ не помещают (холостая проба). Массовая концентрация додецилсульфата натрия в приготовленных градуировочных растворах $c_{гр}$ (мг/дм^3) составляет соответственно 0; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 и 0,25 мг/дм^3. Градуировочные растворы используют в день приготовления.

5.4.7 Подготовку спектрофотометра (фотоколориметра) к измерениям проводят в соответствии с инструкцией изготовителя.

5.5 Порядок проведения определения

5.5.1 Обработка проб воды, градуировочных растворов и холостой пробы

5.5.1.1 Каждую пробу, включая градуировочные растворы и холостую пробу (100 см^3 дистиллированной воды), обрабатывают следующим образом. 100 см^3 каждого испытуемого раствора помещают в делительную воронку вместимостью 250 см^3, пипеткой добавляют 10 см^3 фосфатного буферного раствора по 5.4.4 и 5 см^3 нейтрального раствора метиленового синего по 5.4.2. Содержимое воронки перемешивают и добавляют 10 см^3 хлороформа. Смесь энергично встряхивают в течение 2 мин и после расслоения фаз нижний слой сливают в другую делительную воронку, содержащую 100 см^3 дистиллированной воды и 5 см^3 кислого раствора метиленового синего по 5.4.3. Содержимое второй воронки встряхивают в течение 1 мин и оставляют для расслоения фаз, затем нижний слой сливают в мерную колбу вместимостью 25 см^3 через воронку с ватой, смоченной хлороформом.

5.5.1.2 В первую делительную воронку вновь наливают 10 см^3 хлороформа и повторяют операции экстрагирования по 5.5.1.1. Нижний слой сливают в одну и ту же мерную колбу.

5.5.1.3 В первую делительную воронку добавляют 5 см^3 хлороформа и повторяют операции экстрагирования по 5.5.1.1. Объединенные в мерной колбе 3 порции экстракта доводят до метки хлороформом и измеряют не менее двух раз оптическую плотность экстракта D ($D_{гр}$, $D_{изм}$) относительно холостой пробы на спектрофотометре или фотоколориметре при длине волны 650 нм в кюветах толщиной слоя 30—50 мм.

Значение оптической плотности экстракта холостой пробы D_0 относительно хлороформа при использовании кюветы толщиной слоя 30 мм не должно превышать 0,06.

5.5.2 Вычисляют среднеарифметическое результатов двух параллельных определений D.

5.5.3 Строят градуировочный график, выражающий зависимость оптической плотности от массовой концентрации АПАВ $c_{гр}$, мг/дм^3. Градуировочный коэффициент вычисляют по формуле

$$f_2 = \frac{c_{гр}}{D_{гр}}, \qquad (7)$$

где $c_{гр}$ — массовая концентрация АПАВ в градуировочном растворе по 5.4.6;

$D_{гр}$ — оптическая плотность экстракта градуировочного раствора по 5.5.1.3.

Вычисляют среднеарифметическое результатов f_2.

5.5.4 Градуировку повторяют при замене реактивов и после ремонта прибора, но не реже одного раза в три месяца.

При каждом испытании выполняют анализ одного градуировочного раствора с целью проверки стабильности градуировочного коэффициента f_2. Отклонение значения f_2 от полученного при градуировке по 5.5.3 не должно превышать 15 %.

Если градуировочный коэффициент нестабилен, повторяют проверку с использованием других градуировочных растворов, предусмотренных методикой.

5.6 Правила обработки результатов определения

5.6.1 Массовую концентрацию АПАВ в пробе воды c_2, мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$c_2 = f_2 \, D_{изм}, \qquad (8)$$

где f_2 — градуировочный коэффициент, вычисленный по 5.5.3;

$D_{изм}$ — оптическая плотность экстракта исследуемой пробы воды по 5.5.1.3.

5.7 Допустимая погрешность определения

5.7.1 Погрешность результатов определения при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ приведена в таблице 5.

Таблица 5

Диапазон измеряемой массовой концентрации АПАВ, мг/дм^3	Границы погрешности (Δ), мг/дм^3
От 0,015 до 0,1 включ. Св. 0,1 » 0,25 »	$\pm(0{,}003 + 0{,}18c_2)$ $\pm(0{,}01 + 0{,}11c_2)$

5.7.2 Нормативы контроля точности при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ и числе измерений $n = 2$ приведены в таблице 6.

Таблица 6

Диапазон измеряемой массовой концентрации АПАВ, мг/дм^3	Нормативы контроля точности, мг/дм^3	
	сходимости d	воспроизводимости D
От 0,015 до 0,1 включ. Св. 0,1 » 0,25 »	$0{,}002 + 0{,}22c_2$ $0{,}014 + 0{,}06c_2$	$0{,}003 + 0{,}31c_2$ $0{,}02 + 0{,}09c_2$

5.7.3 За результат определения принимают среднеарифметическое значение результатов не менее двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать значение норматива сходимости d. Числовое значение результата определения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение допускаемого расхождения результатов параллельных определений.

5.7.4 Контроль точности измерений проводят в соответствии с правилами, изложенными в приложении Б.

5.8 Правила оформления результатов — по 3.8.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(рекомендуемое)

Правила проведения контроля точности для методов 1 и 2

А.1 Контроль воспроизводимости

А.1.1 Контроль воспроизводимости осуществляют путем сравнения результатов контрольных испытаний (анализов), проведенных на одной и той же пробе, выполненных по одному и тому же методу настоящего стандарта разными исполнителями, на разном оборудовании, с использованием реактивов разных партий, в разное время.

А.1.2 Для контрольных испытаний объем пробы должен соответствовать удвоенному объему, предусмотренному методом настоящего стандарта. Пробу делят на две равные части и проводят испытания в соответствии с А.1.1.

А.1.3 Результат контроля считают удовлетворительным при условии

$$|X_1 - X_2| \le \frac{D}{100} \cdot \frac{(X_1 + X_2)}{2}, \qquad (А.1)$$

где X_1, X_2 — результаты анализа пробы, полученные по А.1.1 соответственно разными исполнителями, мг/дм^3;

D — значение норматива контроля воспроизводимости (допускаемое расхождение между двумя результатами анализа одной и той же пробы), %, по таблицам 2 и 4 настоящего стандарта.

Если условие не выполняется, эксперимент повторяют. При повторном получении

отрицательного результата выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

А.2 Контроль погрешности

А.2.1 Контроль погрешности выполняют методом добавок.

А.2.2 Для контрольных испытаний объем пробы должен соответствовать удвоенному объему, предусмотренному методом настоящего стандарта.

Отобранный объем пробы воды делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с методом настоящего стандарта, и получают результат анализа пробы X, мг/дм^3. Во вторую часть вносят добавку поверхностно-активных веществ c, мг/дм^3, используя градуировочные растворы или государственные стандартные образцы, и анализируют в соответствии с методом настоящего стандарта, получая результат анализа пробы с добавкой Y, мг/дм^3. Значение добавки должно составлять 30 %—100 % обнаруженного содержания X. При необнаружении анализируемого компонента в исходной пробе воды добавка должна в 2—5 раз превышать концентрацию, соответствующую нижней границе диапазона измерения.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$|Y - X - c| \le \frac{K}{100} X, \qquad (А.2)$$

где K — значение норматива контроля погрешности, %, по таблицам 2 и 4.

Если условие не выполняется, эксперимент повторяют. При повторном получении отрицательного результата выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(рекомендуемое)

Правила проведения контроля точности для метода 3

Б.1 Контроль воспроизводимости

Б.1.1 Контроль воспроизводимости осуществляют путем сравнения результатов контрольных испытаний (анализов), проведенных на одной и той же пробе, выполненных по одному и тому же методу настоящего стандарта разными исполнителями на разном оборудовании с использованием реактивов разных партий в разное время.

Б.1.2 Для контрольных испытаний объем пробы должен соответствовать удвоенному объему, предусмотренному методом настоящего стандарта. Пробу делят на две равные части и проводят испытания в соответствии с Б.1.1.

Б.1.3 Результат контроля считают удовлетворительным при условии

$$|X_1 - X_2| \le D, \qquad (Б.1)$$

где X_1, X_2 — результаты анализа пробы, полученные по Б.1.1 соответственно разными исполнителями, мг/дм^3;

D — значение норматива контроля воспроизводимости (допускаемое расхождение между двумя результатами анализа одной и той же пробы), мг/дм^3, по таблице 6 настоящего стандарта.

Если условие не выполняется, эксперимент повторяют. При повторном получении

отрицательного результата выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Б.2 Контроль погрешности

Б.2.1 Контроль погрешности выполняют методом добавок.

Б.2.2 Для контрольных испытаний объем пробы должен соответствовать удвоенному объему, предусмотренному методом настоящего стандарта.

Отобранный объем пробы воды делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с методом настоящего стандарта, и получают результат анализа пробы X, мг/дм^3. Во вторую часть вносят добавку поверхностно-активных веществ c, мг/дм^3, используя градуировочные растворы или государственные стандартные образцы, и анализируют в соответствии с методом настоящего стандарта, получая результат анализа пробы с добавкой Y, мг/дм^3. Значение добавки должно составлять 30 %—100 % обнаруженного содержания X. При необнаружении поверхностно-активных веществ в исходной пробе воды добавка должна в 2—5 раз превышать концентрацию, соответствующую нижней границе диапазона измерения.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$|Y - X - c| \le K. \qquad (Б.2)$$

Значение K для вероятности 0,90 вычисляют по формуле

$$K = 0{,}84 \sqrt{\Delta_X^2 + \Delta_Y^2}, \qquad (Б.3)$$

где Δ_X и Δ_Y — значения погрешности результатов измерения соответственно для пробы без добавки и пробы с добавкой, вычисленные по формулам, приведенным в таблице 5 настоящего стандарта.

Если условие не выполняется, эксперимент повторяют. При повторном получении отрицательного результата выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

ОКС 13.060.20 Н09 ОКП 01 3100

Ключевые слова: питьевая вода, анионные и катионные поверхностно-активные вещества, определение массовой концентрации, флуориметрия, спектрофотометрия

gost.e-ecolog.ru