ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А.А.Соловьянов
_____ 199_г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ, ПИТЬЕВЫХ, СТОЧНЫХ ВОД ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА АНАЛИЗАТОРЕ ЖИДКОСТИ "ФЛЮОРАТ-02"

ПНД Ф 14.1:2:4.128-98
(Взамен ПНД Ф 14.1:2:4.35-95)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
1998г.

Издание 2007 года

gost.e-ecolog.ru

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - МВИ) массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

Диапазон измерений массовой концентрации нефтепродуктов 0,005 - 50 мг/дм^3.

Определению нефтепродуктов не мешают жиры, гуминовые вещества, насыщенные углеводороды природного происхождения. Методика не обеспечивает характеристик погрешности, приведенных в п.2, при определении в водах легких нефтепродуктов (бензин), а также индивидуальных соединений, входящих в состав нефтепродуктов.

При анализе проб неочищенных сточных вод целлюлозно-бумажной, химической промышленности, а также по результатам контроля коэффициента пропускания гексанового экстракта пробы (п.9) требуется дополнительная очистка экстракта на хроматографической колонке, заполненной оксидом алюминия.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1 - Значения показателя повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности

Диапазон измерений, мг/дм^3	σ_r, %	σ_R, %	$\pm \delta_c$, %	$\pm \delta$, %
От 0,005 до 0,01 вкл.	15	22	24	50
Свыше 0,01 до 0,5 вкл.	10	15	18	35
Свыше 0,5 до 50,0 вкл.	7	11	12	25

Примечание. В таблице использованы следующие обозначения: σ_r - показатель повторяемости (относительное значение среднего квадратиче-

ского отклонения повторяемости), σ_R - показатель воспроизводимости (относительное значение среднего квадратического отклонения воспроизводимости), $\pm\delta_c$ - показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P = 0,95) $\pm\delta$ - показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P = 0,95).

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке качества проведения испытаний в лаборатории;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений массовой концентрации нефтепродуктов используют следующие средства измерений, вспомогательные устройства материалы и растворы.

3.1 Средства измерений

Анализатор жидкости «Флюорат-02»	ТУ 4321-001-20506233-94
Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г	ГОСТ 24104 – 2001
Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности вместимостью 10 $см^3$	ГОСТ 29169 – 91
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5 $см^3$	ГОСТ 29227 - 91
Колбы мерные 2-50-2, 2-25-2	ГОСТ 1770 – 74
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 100, 200, 1000 $см^3$	ГОСТ 1770 – 74
Государственный стандартный образец состава раствора нефтепродуктов в гек-	ГСО 7950-2001

сане (1 мг/см^3, погрешность аттестованного значения не более ± 3 %) - для градуировки анализатора	
Государственный стандартный образец состава нефтепродуктов в твердой матрице - для контроля погрешности	ГСО 7117-94

3.2 Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709 - 72
Гексан	ТУ 6-09-3375-78
Кислота соляная, х.ч.	ГОСТ 3118 - 77
Натрия гидроксид, х.ч.	ГОСТ 4328 - 77

Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных. Требования к чистоте гексана изложены в п.8.2. Рекомендуется использовать гексан ос.ч. (сорт 1) производства фирмы «Криохром».

3.3 Вспомогательное оборудование

Стаканы химические термостойкие вместимостью 100, 1000 см^3	ГОСТ 25336 - 82
Делительная воронка вместимостью 250 см^3	ГОСТ 25336 - 82

Способ подготовки посуды приведен в Приложении А. Посуда и реактивы, необходимые для дополнительной очистки экстрактов на колонке с оксидом алюминия, приведены в Приложении Б.

3.4 Приготовление растворов

3.4.1 Раствор гидроксида натрия, массовая доля 5 %

5 г гидроксида натрия растворяют в 95 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора в сосуде из полиэтилена - 2 месяца.

3.4.2 Раствор соляной кислоты, объемная доля 3 %

В коническую колбу из термостойкого стекла наливают 970 см^3 воды и медленно, тщательно перемешивая, добавляют 30 см^3 соля-

ной кислоты. Срок хранения не ограничен.

3.4.3 Раствор нефтепродуктов в гексане массовой концентрации 100 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 5 см^3 стандартного образца состава раствора нефтепродуктов в гексане (номинальное значение массовой концентрации 1 мг/см^3), разбавляют гексаном до метки и тщательно перемешивают.

Раствор устойчив не менее 3 месяцев при хранении в холодильнике в колбе с пришлифованной пробкой в условиях, исключающих испарение растворителя.

3.4.4 Раствор для градуировки анализатора, массовая концентрация НП 10 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 отбирают 5 см^3 раствора нефтепродуктов массовой концентрации 100 мг/дм^3 по п.3.4.3, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают.

Раствор устойчив не менее 3 месяцев при хранении в холодильнике в колбе с пришлифованной пробкой в условиях, исключающих испарение растворителя.

Для приготовления градуировочного раствора используют гексан из той же партии, что и для экстракции нефтепродуктов из проб. При замене партии гексана необходимо проверить его чистоту (п.8.2) и при отличии от значений, полученных при проверке чистоты гексана предыдущей партии более чем на 10%, градуировочные растворы необходимо приготовить заново.

Посуда для приготовления растворов должна быть подготовлена в соответствии с Приложением А.

Примечание. При известном источнике загрязнения пробы нефтепродуктами для градуировки анализатора допускается использовать растворы нефтепродукта в гексане, составляющего основу загрязнения. Методика приготовления раствора массовой концентрации 100 мг/дм^3 приведена в Приложении В.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Флуориметрический метод измерения массовой концентрации нефтепродуктов основан на их экстракции гексаном из пробы воды и измерении интенсивности флуоресценции экстракта на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений массовой концентрации нефтепродуктов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79, а также требования, изложенные в технической документации на анализатор жидкости «Флюорат-02».

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-85 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.007-76. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и уложившегося в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха 20±5°С;
- атмосферное давление 84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);

- влажность воздуха не более 80% при температуре 25°С;
- напряжение в сети 220 ± 22 В;
- частота переменного тока 50 ±1 Гц.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: отбор проб, градуировка анализатора жидкости «Флюорат-02» и контроль чистоты гексана.

8.1 Отбор проб

Отбор проб воды производится в предварительно подготовленную и высушенную стеклянную посуду. Перед использованием посуду для отбора проб проверяют на чистоту, для чего ее промывают гексаном (не менее 5 $см^3$), сливают его в кювету анализатора «Флюорат-02» и измеряют J0 в режиме «Градуировка». Полученное значение не должно отличаться от значений, полученных при проверке чистоты гексана (п.8.2) более чем на 10%.

Объем отбираемой пробы 100 $см^3$. ***Попадание пленки нефтепродуктов в отбираемую пробу недопустимо!***

Анализ необходимо выполнить в течение 3 часов после отбора проб, либо провести экстракцию нефтепродуктов согласно п.9. Гексановый экстракт проб может храниться в течение 1 недели в колбе с пришлифованной пробкой в условиях, исключающих испарение растворителя.

8.2 Проверка чистоты гексана

Устанавливают в кюветное отделение кювету с гексаном, входят в меню «Градуировка» и регистрируют значение «J0». Записывают в журнал полученное значение ($Ф_{гекс}$). Помещают в кюветное отделение кювету с раствором НП массовой концентрации $С_{нп}$ = 10 $мг/дм^3$ в гексане, нажимают клавишу и вновь регистрируют значение «J0». Записывают полученное значение ($Ф_{нп}$) в журнал. По формуле (1) рассчитывают минимально определяемую массовую концентрацию НП в гексане ($С_{мин}$, $мг/дм^3$), которая ограничивает нижнюю границу диапазона определения НП:

$$C_{мин} = 0,1 \cdot \frac{\Phi_{гекс}}{\Phi_{НП} - \Phi_{гекс}} \cdot C_{НП} \qquad (1)$$

Минимально определяемая массовая концентрация НП в воде с учетом концентрирования в 10 раз ниже, чем $C_{мин}$.

Гексан пригоден для выполнения определения, если полученное значение минимально определяемой массовой концентрации НП в воде не превосходит заданного значения (например, 0,2 ПДК). В противном случае растворитель необходимо заменить.

Примечания. 1. В основном тексте методики описан порядок работы с использованием анализаторов «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М». Порядок работы на анализаторах модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» приведен в приложении Г.

2. В процессе измерения фонового сигнала проверяют чистоту кюветы. В кювету помещают гексан, измеряют сигнал как описано выше, выливают гексан, снова заполняют кювету новой порцией гексана и измеряют сигнал. Если наблюдается уменьшение сигнала, процесс повторяют до тех пор, пока сигнал не перестанет уменьшаться (обычно кювета отмывается за 1 –2 раза).)

8.3 Градуировка анализатора

Градуировку анализатора осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции раствора нефтепродуктов и чистого растворителя - гексана. При градуировке анализатора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 1, а в канале регистрации - светофильтр № 3.

Входят в меню «Градуировка», устанавливают С0=0 и С1=10,00. При помощи клавиш со стрелками переводят курсор на ячейку со значением параметра «J0», в кюветное отделение помещают кювету с гексаном и нажимают клавишу «Ent». Затем переводят курсор на ячейку со значением параметра «J1», в кюветное отделение помещают кювету с градуировочным раствором массовой концентрации НП 10 мг/дм^3 и нажимают клавишу «Ent». При этом значения параметров «С2» - «С6» и «J2» - «J6» должны быть равны нулю.

8.4 Проверка приемлемости градуировочной характеристики

Для проверки приемлемости градуировочной характеристики одновременно с приготовлением градуировочных растворов готовят 1 - 2 контрольные смеси массовой концентрации НП 1 - 10 мг/дм^3, для чего отбирают $V_к$, см^3 ($0,5 < V_к < 5$) раствора нефтепродуктов массовой концентрации 100 мг/дм^3 в сухую чистую мерную колбу вместимостью 50 см^3, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают. Массовая концентрация НП в полученной смеси ($C_к$, мг/дм^3) составляет

$$C_к = \frac{100 \cdot V_к}{50} = 2 \cdot V_к. \qquad (2)$$

Измеряют массовую концентрацию НП в полученных растворах в режиме «Измерение». Градуировка признается удовлетворительной, если измеренное значение массовой концентрации НП в смесях отличается от $C_к$ не более чем на 10%. В противном случае градуировку анализатора необходимо повторить.

При ожидаемом значении массовой концентрации НП в экстракте менее 1 мг/дм^3 (анализ чистых проб) проводят дополнительный контроль построения градуировочной характеристики. С этой целью готовят 1 - 2 контрольные смеси массовой концентрации НП 0,05 - 1 мг/дм^3, для чего отбирают $V_к$, см^3 ($0,25 < V_к < 5$) раствора нефтепродуктов массовой концентрации 10 мг/дм^3 в сухую чистую мерную колбу вместимостью 50 см^3, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают. Массовая концентрация НП в полученной смеси ($C_к$, мг/дм^3) составляет

$$C_к = \frac{10 \cdot V_к}{50} = 0,2 \cdot V_к. \qquad (3)$$

Измеряют массовую концентрацию НП в полученных растворах в режиме «Измерение». Градуировочную зависимость признают приемлемой, если измеренное значение массовой концентрации НП в смесях отличается от $C_к$ не более чем на 40 % в диапазоне 0,05 - 0,1 мг/дм^3, 20 % в диапазоне 0,1 - 0,5 мг/дм^3 и 10 % при более высо-

кой концентрации. В противном случае градуировку анализатора необходимо повторить. В случае отказа при градуировке (Е13) необходимо заменить гексан на более чистый.

Примечание. Гексан, использующийся для приготовления контрольных растворов, должен удовлетворять условию: $C_{мин} < C_к$. Для приготовления растворов более низкой концентрации такой гексан непригоден. В этом случае необходимо взять более чистый гексан, заново приготовить градуировочные и контрольные растворы, произвести градуировку и выполнить процедуру контроля градуировочной характеристики.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят после смены стандартных образцов и реактивов, но не реже одного раза в месяц. Образцами для контроля являются образцы, приготовленные согласно п.8.4.

Измеряют массовую концентрацию нефтепродуктов в образцах для контроля стабильности градуировочной характеристики в режиме «Измерение» с использованием градуировочной характеристики, заложенной в память анализатора. Градуировочная характеристика признается стабильной, если расхождение между заданным и измеренным значениями массовой концентрации НП не превышает 10 % в диапазоне 0,5 – 10 мг/дм^3, 20 % в диапазоне 0,1 – 0,5 мг/дм^3, 40 % в диапазоне 0,05 – 0,1 мг/дм^3.

Если расхождения превышают указанные значения, градуировку анализатора необходимо повторить.

Примечание. Лаборатория вправе устанавливать собственные значения нормативов, используемых при проведении контроля, при условии, что они не превышают значений, приведенных в настоящем пункте.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Пробу воды переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3. При помощи пипетки отбирают 10 см^3 гексана и ополаскивают им сосуд, в котором находилась проба. Гексан помещают в делительную воронку. Смесь экстрагируют, интенсивно встряхивая 1 мин, в случае опасности образования при экстракции устойчивой

эмульсии аккуратно перемешивают в течение 3 мин. Отстаивают до появления прозрачного верхнего слоя, который отделяют, переносят в кювету и измеряют массовую концентрацию НП в экстракте на анализаторе жидкости «Флюорат-02» в режиме «Измерение». Одновременно фиксируют пропускание раствора, которое наряду с измеренным значением массовой концентрации выводится на дисплей анализатора. Водную фазу собирают в мерный цилиндр вместимостью 100 или 200 $см^3$ и точно фиксируют ее объем.

Если массовая концентрация нефтепродуктов в экстракте выше 10 $мг/дм^3$ или пропускание экстракта менее 0,5 (50%), то экстракт разбавляют. Для этого в сухую мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ отбирают 2 - 5 $см^3$ экстракта и доводят до метки гексаном. Измеряют массовую концентрацию нефтепродуктов в полученном растворе в режиме «Измерение». Если показание анализатора в режиме «Измерение» оказывается менее 10 $мг/дм^3$, то контролируют пропускание раствора как описано выше.

Допускаются использование значений, полученных без разбавления экстракта в диапазоне 10 - 50 $мг/дм^3$, если при помощи 2 - 3 контрольных смесей массовой концентрации НП от 10 до 50 $мг/дм^3$ установлено, что погрешность измерения при градуировке анализатора по раствору массовой концентрации 10 $мг/дм^3$ не превышает 10%. При этом пропускание экстракта пробы не должно быть меньше, чем пропускание раствора НП массовой концентрации 50 $мг/дм^3$. Если линейность градуировочной зависимости не подтверждается или пропускание экстракта меньше, чем пропускание раствора НП массовой концентрации 50 $мг/дм^3$, то пробу необходимо разбавлять как описано выше.

Если в результате разбавления не удается добиться повышения пропускания раствора до значений, больших 0,5 (50%), то экстракт необходимо подвергнуть дополнительной очистке путем обработки растворами соляной кислоты и гидроксида натрия как описано ниже.

При анализе проб сложного состава возможно плохое расслоение после экстракции. В этом случае дожидаются отделения 3 -

4 $см^3$ верхнего слоя, переносят его в кювету и измеряют массовую концентрацию нефтепродуктов как описано выше.

При наличии в пробе полярных веществ ее помещают в делительную воронку, прибавляют 20 $см^3$ раствора гидроксида натрия по п.3.4.1, проводят экстракцию 10 $см^3$ гексана как описано выше. Нижний водный слой собирают в мерный цилиндр вместимостью 100 или 200 $см^3$ и точно фиксируют его объем, а затем отбрасывают. К экстракту добавляют 10 $см^3$ раствора соляной кислоты по п.3.4.2, встряхивают в течение 1 мин и после разделения слоев измеряют массовую концентрацию нефтепродуктов в верхнем гексановом слое. При необходимости (см. выше) очищенный экстракт разбавляют гексаном.

При проведении дополнительной очистки экстракта обязательно готовят холостую пробу, для чего в делительную воронку помещают 20 $см^3$ раствора гидроксида натрия по п.3.4.1, проводят экстракцию 10 $см^3$ гексана как описано выше. Нижний водный слой отбрасывают, к экстракту добавляют 10 $см^3$ раствора соляной кислоты по п.3.4.2, встряхивают в течение 1 мин и после разделения слоев проводят измерение массовой концентрации нефтепродуктов в верхнем гексановом слое. Если экстракт пробы разбавляли гексаном, то экстракт холостой пробы также разбавляют гексаном в тех же пропорциях.

При анализе проб сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности, а также при анализе проб, экстракты которых после обработки растворами кислоты и гидроксида натрия имеют пропускание менее 0,5 (50%), гексановый экстракт подвергают дополнительной очистке на хроматографической колонке, заполненной оксидом алюминия (Приложение Б).

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию нефтепродуктов в пробе воды вычисляют по формуле:

$$X = \frac{X_{изм} \cdot V_г \cdot K_1}{V_{пр}}, \quad (4)$$

где X - массовая концентрация НП в пробе воды, мг/дм^3;

$X_{изм}$ - массовая концентрация НП в гексановом экстракте пробы, мг/дм^3;

$V_г$ - объем гексана, взятый для экстракции, см^3 (10);

$V_{пр}$ - объем пробы, см^3 (100);

K_1 - коэффициент разбавления экстракта, т.е. соотношение объемов мерной колбы и аликвотной порции экстракта. Если экстракт не разбавляли, то $K_1 = 1$.

При необходимости приготовления холостой пробы (п.9) массовую концентрацию НП в ней вычисляют аналогично. Результат анализа (X, мг/дм^3) находят по формуле:

$$X = \frac{(X_{изм} - X_{хол}) \cdot V_г \cdot K_1}{V_{пр}}, \quad (5)$$

где $X_{хол}$ - массовая концентрация НП в экстракте холостой пробы, мг/дм^3.

Остальные обозначения аналогичны приведенным для формулы (4). Расчет результатов определения при хроматографической очистке экстракта приведен в Приложении Б.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

За результат анализа принимают значение X, вычисленное согласно п.10. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, мг/дм^3, $P = 0,95$, где Δ - показатель точности методики:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \quad (6)$$

Значение δ приведено в таблице 1.

Допускается результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде $X \pm \Delta_л$, мг/дм^3, $P = 0,95$, при условии $\Delta_л < \Delta$, где $\pm \Delta_л$ - значение показателя точности измерений, ус-

тановленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

12 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости:

$$X_{max} - X_{min} \le 0{,}01 \cdot \bar{X} \cdot R, \qquad (7)$$

где X_{max} - больший результат измерений, мг/дм^3;

X_{min} - меньший результат измерений, мг/дм^3;

$\bar{X}$ - среднее арифметическое результатов измерений в обеих лабораториях, мг/дм^3;

R - значение предела воспроизводимости (табл.2), %.

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 2 - Значения предела воспроизводимости для доверительной вероятности P = 0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), *R*, %
От 0,005 до 0,01 вкл.	62
Свыше 0,01 до 0,5 вкл.	42
Свыше 0,5 до 50,0 вкл.	31

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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 среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности.

Оперативный контроль процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля $K_о$.

Образцами для контроля являются образцы, полученные путем внесения ГСО 7117-94 (или аналогичного ему по метрологическим характеристикам) состава нефтепродуктов в дистиллированную воду. Приготовление образца и расчет значения массовой концентрации нефтепродуктов в образце производится в соответствии с Приложением 2 к свидетельству о метрологической аттестации ГСО 7117-94.

Используемую для приготовления контрольного образца дистиллированную воду необходимо предварительно проанализировать на содержание нефтепродуктов, массовая концентрация которых не должна превышать 20% от ожидаемого по процедуре приготовления значения в контрольном образце. При необходимости дистиллированную воду перед приготовлением образца очищают, экстрагируя примеси нефтепродуктов гексаном (не менее двух раз порциями по 50 $см^3$ на 1 $дм^3$ воды).

Анализируют приготовленный образец в точном соответствии с п.9 (время интенсивного встряхивания при экстракции 3 мин). Одновременно с анализом контрольного образца проводят анализ холостой пробы, в качестве которой используют дистиллированную воду, применявшуюся при приготовлении контрольного образца.

Объем дистиллированной воды должен быть равен объему приготовленного контрольного образца.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = |X - C_o|, \quad (8)$$

где $\bar{X}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации нефтепродуктов в образце для контроля (вычисляют по формуле (5) с учетом холостой пробы), мг/дм^3;

C_o - аттестованное значение массовой концентрации нефтепродуктов в образце для контроля (по процедуре приготовления), мг/дм^3.

Норматив контроля, K_o, рассчитывают по формуле

$$K_o = \Delta_{л,X} \quad (9)$$

где $\Delta_{л,X}$ - показатель точности результата измерений (границы абсолютной погрешности измерений для вероятности P = 0,95), установленный в лаборатории при реализации методики, соответствующий содержанию нефтепродуктов в образце для контроля, мг/дм^3.

Если в лаборатории установлены границы относительной погрешности ($\delta_{л,X}$), то значения $\Delta_{л,X}$ вычисляют по формулам:

$$\Delta_{л,X} = 0,01 \cdot \delta_{л,X} \cdot C_o. \quad (10)$$

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K_o, \quad (11)$$

Если неравенство (11) не выполняется, то процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабиль-

ности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Примечание. Допустимо показатели точности измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0,84 \Delta$ (значения Δ вычисляют по формуле (6)), с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(рекомендуемое)
ПОДГОТОВКА ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДЫ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений массовой концентрации нефтепродуктов необходимо особенно тщательно соблюдать чистоту химической посуды, руководствуясь следующими правилами.

А.1 Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированную серную кислоту. КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ использовать для мытья соду, щелочи, все виды синтетических моющих средств, хромовую смесь.

А.2 Посуду предварительно отмывают водопроводной водой, затем в нее наливают приблизительно на 1/2 объема кислоту (п.А.1) и тщательно обмывают ею всю внутреннюю поверхность, а затем выливают в специальный сосуд. Пипетки при помощи груши несколько раз заполняют кислотой выше метки, затем тщательно промывают дистиллированной водой (не менее 10 раз), высушивают и промывают не менее 2 -3 раз гексаном. В гексане после последней промывки измеряют остаточную концентрацию нефтепродуктов, предварительно проградуировав анализатор по п.8.3. Если концентрация близка к нулю (не более 0,05 мг/дм^3), посуда пригодна к использованию. В противном случае требуется дальнейшая очистка посуды.

А.3 Для каждого раствора необходимо использовать свою пипетку. Раствор из колбы наливают в стаканчик и из него набирают в пипетку. ЗАПРЕЩАЕТСЯ погружать пипетку во весь объем раствора во избежание загрязнения.

А.4 Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения нефтепродуктов.

А.5 КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ смазывать шлифы и краны делительной воронки всеми видами смазок.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ЭКСТРАКТА НЕФТЕПРОДУКТОВ НА КОЛОНКЕ С ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

Б.1 Оборудование и реагенты

Для хроматографической очистки гексанового экстракта нефтепродуктов необходимы следующие дополнительные реагенты и оборудование:

Колонка хроматографическая стеклянная (внутренний диаметр 10 мм, длина 20 см)	
Муфельная печь или электропечь сопротивления, обеспечивающая поддержание температурного режима от 150 до 600°С с погрешностью ± 25°С	
Натрий сернокислый безводный, х.ч.	ГОСТ 4166-76
Кальций хлористый обезвоженный (осушитель для эксикатора), ч.	ТУ 6-09-4711-81
Оксид алюминия для хроматографии, фракция 50 - 150 мкм например производства фирмы «Флука», номера по каталогу 06300)	ТУ 6-09-3916-75
Вата медицинская гигроскопическая	ГОСТ 5556-81
Фарфоровая чашка	ГОСТ 9147-80
или кварцевая чашка	ГОСТ 19908-90
Эксикатор, заполненный осушителем	ГОСТ 25336-82

Б.2 Подготовительные операции

Б.2.1 Подготовка оксида алюминия II степени активности по Брокману

Оксид алюминия прокаливают в фарфоровой или кварцевой чашке в муфельной печи при 500-600 °С в течение 4 часов. Охлаждают в печи до температуры 150-200 °С, помещают в эксикатор с

осушителем и охлаждают до комнатной температуры. Оксид алюминия быстро переносят в предварительно взвешенный стеклянный сосуд с пришлифованной пробкой, взвешивают и добавляют дистиллированную воду в количестве 3% от массы оксида, тщательно перемешивают интенсивным встряхиванием и выдерживают перед употреблением в течение суток.

Срок хранения в эксикаторе, заполненном осушителем, в посуде с пришлифованной пробкой 1 месяц.

Б.2.2 Заполнение хроматографической колонки

Непосредственно перед выполнением анализа необходимо подготовить стеклянную хроматографическую колонку.

В носик колонки помещают небольшое количество ваты, промытой хлороформом. В чистом стаканчике взвешивают 2 г оксида алюминия, подготовленного по п.Б.2.1, приливают к нему 10 $см^3$ гексана, перемешивают до получения однородной суспензии и в несколько приемов переносят в колонку, добавляя при необходимости новые порции гексана. При заполнении колонки используется воронка, чтобы оксид алюминия не попал на шлиф. По этой же причине уровень гексана всегда должен быть ниже шлифа.

После заполнения колонку с оксидом алюминия промывают 15 $см^3$ гексана. Последние порции гексана (3-4 $см^3$) собирают и измеряют массовую концентрацию нефтепродуктов. Содержание НП в элюате должно быть не более 0,1 $мг/дм^3$. В противном случае промывку колонки продолжают до достижения вышеуказанного результата.

В процессе работы с колонкой нельзя допускать высыхания сорбента, для этого необходимо поддерживать над осушителем слой растворителя.

Приготовленную колонку используют однократно.

Б.3 Очистка гексанового экстракта

В хроматографическую колонку при помощи градуированной пипетки вносят порцию экстракта, полученного по п.9 МВИ (для «чистых» проб 5 $см^3$, для проб, образующих при экстракции устойчивую эмульсию - 1 - 2 $см^3$).

После прохождения пробы через слой сорбента колонку промывают 20-25 $см^3$ гексана. Элюат собирают в мерный цилиндр с притертой стеклянной пробкой так, чтобы его общий объем на выходе из колонки составлял 25 $см^3$. После тщательного перемешивания раствора в нем измеряют массовую концентрацию нефтепродуктов в режиме «Измерение». По окончании измерения фиксируют пропускание раствора.

Если измеренное значение оказывается выше 10 $мг/дм^3$ или же значение пропускания раствора меньше, чем 0,5 (50%), то раствор разбавляют, для чего в сухую мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ отбирают 2 - 5 $см^3$ элюата и доводят до метки гексаном. Измеряют массовую концентрацию НП в полученном растворе в режиме «Измерение».

Одновременно анализируют холостую пробу. В том случае, если гексановый экстракт обрабатывали растворами соляной кислоты и гидроксида натрия, через колонку пропускают экстракт холостой пробы в объеме равном объему очищаемого экстракта пробы. Если экстракт не обрабатывали растворами кислоты и щелочи, то через колонку пропускают такой же объем гексана, использованного для экстракции нефтепродуктов. Если элюат пробы разбавляли гексаном (см. выше), то перед измерениями аналогичным образом разбавляют элюат холостой пробы. Измеренное значение $X_{хол}$ фиксируют в журнале.

Б.4 Обработка результатов измерения

Измеренную массовую концентрацию НП в пробе воды вычисляют по формуле:

$$X = \frac{X_{изм} \cdot V_г \cdot K_1 \cdot K_2}{V_{пр}}, \qquad (Б.1)$$

где K_2 - разбавление экстракта при очистке, равное соотношению объемов полученного элюата и исходной аликвотной порции экстракта, взятой для очистки. Остальные обозначения - те же, что и в п.10.

Если при проведении анализа необходимо приготовление холостой пробы (п.Б.3), то массовую концентрацию НП вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(X_{изм} - X_{хол}) \cdot V_г \cdot K_1 \cdot K_2}{V_{пр}}. \qquad (Б.2)$$

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(рекомендуемое)
ПРИГОТОВЛЕНИЕ ИСХОДНОГО ГРАДУИРОВОЧНОГО РАСТВОРА НЕФТЕПРОДУКТА, СОСТАВЛЯЮЩЕГО ОСНОВУ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРОБЫ

Высушенную мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 см^3 взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,2 мг и при помощи пипетки с оттянутым концом вводят приблизительно 100 мг (0,10 - 0,12 см^3) нефтепродукта и снова взвешивают. Содержимое колбы разбавляют до метки гексаном и перемешивают. Массовую концентрацию нефтепродуктов в полученном растворе (С, мг/см^3) вычисляют по формуле:

$$C = 1000 \cdot (M_1 - M_0) / V_0, \qquad (B.1)$$

где M_0 - исходная масса мерной колбы, г;

M_1 - масса мерной колбы с навеской, г;

V_0 - объем мерной колбы, см^3.

Допускается взвешивание навески нефтепродукта производить в стаканчике. В этом случае содержимое стаканчика после взвешивания растворяют в гексане, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и не менее трех раз промывают стаканчик гексаном, который помещают в ту же мерную колбу, а затем содержимое колбы разбавляют до метки гексаном.

После приготовления исходного градуировочного раствора приготавливают раствор массовой концентрации нефтепродукта в гексане 100 мг/дм^3. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают пипеткой необходимый объем (V_1, см^3) исходного градуировочного раствора, содержащий 5 мг нефтепродуктов, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают. Значение V_1 вычисляют по формуле:

$$V_1 = 5 / C. \qquad (B.2)$$

Растворы устойчивы не менее 3 месяцев при хранении в колбе с пришлифованной пробкой в условиях, исключающих испарение растворителя.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(обязательное)
ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРОВ МОДИФИКАЦИЙ «ФЛЮОРАТ-02-1» И «ФЛЮОРАТ-02-3»

Г.1 Проверка чистоты гексана

Устанавливают в кюветное отделение кювету с гексаном и нажимают клавишу «Ф». Записывают в журнал полученное значение ($Ф_{гекс}$). Помещают в кюветное отделение кювету с раствором НП с концентрацией $С_{нп}$ = 10 мг/дм^3 в гексане и нажимают клавишу «Ф». Записывают полученное значение ($Ф_{нп}$) в журнал. Минимально определяемую концентрацию НП в гексане ($С_{мин}$, мг/дм^3) рассчитывают по формуле (1).

Если значение градуировочного множителя «А» известно, то минимально определяемую концентрацию НП в гексане можно вычислить при помощи соотношения:

$$C_{мин} = 0{,}1 \cdot Ф_{гекс} \cdot A. \qquad (Г.1)$$

Г.2 Градуировка анализатора и измерение проб

Настройку режима «Фон» производят при помощи растворителя. Для этого помещают в кюветное отделение кювету с гексаном и нажимают клавишу «Ф». Для градуировки анализатора используют раствор НП с концентрацией 10 мг/дм^3. Устанавливают значение параметра С = 10,00. В кюветное отделение помещают кювету с градуировочным раствором (концентрация НП равна 10 мг/дм^3) и нажимают клавишу «Г». При этом на табло высвечивается значение градуировочного множителя «А».

Концентрацию нефтепродуктов в образцах для проверки приемлемости градуировочной характеристики и экстрактах проб измеряют, помещая кювету с соответствующим образцом в кюветное отделение анализатора и нажимая клавишу «И». Измеренное значение высвечивается на табло. Пропускание образца фиксируют, нажимая клавишу «Т».

При использовании анализаторов модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» контроль стабильности градуировочной характеристики не проводят, поскольку градуировка анализатора проводится заново после каждого включения анализатора в сеть.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.04.67 / 2007

Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ-02»

наименование измеряемой величины; объекта; наименование метода измерений

разработанная ООО «ЛЮМЭКС» (г.Санкт-Петербург)

наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

Аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией Г.И. [illegible]

Дата выдачи: 21.08.2007г.

Срок действия: 21.08.2012г. МП

Приложение к свидетельству № 223.1.01.04.67/2007
об аттестации методики выполнения измерений
массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ-02»

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости и правильности

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r%	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R,%	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), ± δ_c,%	Показатель точности *) (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ± δ,%
От 0.005 до 0.01вкл.	15	22	24	50
Св. 0.01 до 0.5 вкл.	10	15	18	35
Св. 0.5 до 50 вкл.	7	11	12	25

*) соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k =2

2. Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0.005 до 0.01 вкл.	62
Св. 0.01 до 0.5 вкл.	42
Св. 0.5 до 50 вкл.	31

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

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

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Старший научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» Кочергина О.В.Кочергина

gost.e-ecolog.ru