ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Качество воды

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДЕКСА ФЕНОЛА ПОСРЕДСТВОМ АНАЛИЗА ПОТОКА (ПИА И НАП)

СТ РК ИСО 14402-2006
(ИСО 14402:1999 (Е) «Качество воды. Определение индекса фенола посредством анализа потока (ПИА и НАП)», IDT)

Издание официальное

Комитет по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан (Госстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт стандартизации и сертификации»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан от 15 июня 2006 года № 234

3 Настоящий стандарт представляет собой идентичный текст ИСО 14402 : 1999 (Е) «Качество воды. Определение индекса фенола посредством анализа потока (ПИА И НАП)»

4 СРОК ПЕРВОГО ПЕРЕСМОТРА 2011 года
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Республики Казахстан без разрешения Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

Содержание

1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	1
3	Определение содержания фенола (без дистилляции) после экстракции	1
4	Определение содержания фенола (без экстракции) после дистилляции	8
5	Представление результатов	13
6	Точность и аккуратность	13
7	Протокол испытаний	13
	Приложение А (справочное) Статистические данные	14
	Приложение Б Библиография	17

Введение

Методы определения качества воды при помощи анализа потока и автоматических процедур с жидкими реактивами наиболее подходят для обработки крупных партий образцов при высокой частоте анализов.

Требуется определить отличие между проточно-инжекционным анализом (ПИА) [1,2] и непрерывным анализом потока (НАП) [3]. Оба метода включают в себя автоматическую подачу доз проб в систему потока (трубопровод), когда аналиты в пробе вступают в реакцию с индикаторными растворами по мере прохождения через трубопровод. Подготовка проб может быть интегрирована с трубопроводом. Продукт реакции измеряется индикатором потока.

Содержание фенола является аналитической условностью. Она представляет собой группу ароматических соединений, которые при определенных условиях реакции образуют окрашенные продукты конденсации. Аналитические результаты выражаются в форме концентрации фенола.

Настоящий стандарт содержит описание двух методов: определение индекса фенола (без дистилляции) после экстракции и определение индекса фенола (без экстракции) после дистилляции.

Следует установить, требуют ли отдельные проблемы дополнительных граничных режимов и в какой степени спецификации.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Качество воды

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДЕКСА ФЕНОЛА ПОСРЕДСТВОМ АНАЛИЗА ПОТОКА (ПИА И НАП)

Дата введения 2007.07.01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает два метода определения индекса (содержание) фенола в воде различного происхождения (подземные воды, поверхностные воды, фильтрационные воды и сточные воды) в массовой концентрации от 0,01 мг/дм^3 до 1 мг/дм^3 (в неразбавленных водах). В отдельных случаях, область применения может быть адаптирована путем изменения эксплутационных условий. В разделе 3 описывается определение содержания фенола (без дистилляции) после экстракции, в разделе 4 – определение содержания фенола (без экстракции) после дистилляции.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие нормативные документы:
СТ РК ГОСТ Р 51592-2003 Вода. Общие требования к отбору проб.
ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

3 Определение содержания фенола (без дистилляции) после экстракции

3.1 Принцип

Проба помещается в постоянный поток и смешивается с постоянно текущими растворами 4-аминоантипирина и пероксодисульфата калия. Фенольные соединения в пробе окисляются пероксодисульфатом калия, и образующиеся хиноны вступают в реакцию с 4-аминоантипирином, образуя окрашенные продукты конденсации. Они экстрагируются путем введения в установку экстрагирования потока с водной фазы в хлороформ. Хлороформная фаза разделяется при помощи подходящего фазоразделителя (например, гидрофобной полупроницаемой мембраны) и оптическая плотность органической фазы измеряется спектрометрически в поточном спектрометре с 470 - 475 нм. Более подробная информация, по данной аналитической технологии, приведена в ссылках [6 - 9].

3.2 Взаимовлияние

3.2.1 Химическое взаимовлияние

При превалирующих условиях реакции, ароматические амины будут также формировать продукты конденсации с 4-аминоантипирином, ведущих к положительному смещению.

Взаимовлияние может иметь место, когда пробы, после добавления реагентных растворов, не достигают показателя pH от 10,0 до 10,5. В частности это может происходить в случае с сильными кислотами, сильными щелочами и буферизованными пробами. В таких случаях, перед добавлением реагентных растворов, проба корректируется к pH между 5 и 7.

Дальнейшая информация по взаимовлиянию представлена в [5].

3.2.2 Физическое взаимовлияние возникает в результате применения проточно-инжекционного анализа (далее – ПИА) и непрерывного анализа потока (далее – НАП).

Издание официальное

Если пробы содержат твердые вещества (3.5, последний абзац), то мутные пробы не вызывают взаимовлияния при определении. В случае, если пробы являются окрашенными, следует проверить, можно ли избавиться от цветности при помощи хлороформа, и определить бесцветную пробу без добавления реагентов R1 и R2. Разница в результатах двух измерений должна учитываться при проведении оценки (3.7).

Межлабораторные испытания (раздел 6 и Приложение А) показали, что детергенты в сточных водах могут сильно влиять на определение, так как пена, образующаяся в системе потока может с одной стороны нарушать паровую дистилляцию летучих фенолов (содержание фенола после дистилляции, пункт 4), а с другой стороны нарушать фазовую сегментацию и фазовое разделение (содержание фенола после экстракции, пункт 3). В целом такое взаимовлияние может быть легко установлено.

В случае значительного присутствия детергентов, настоящий стандарт может быть применен только для фенола с массой концентрации 0,1 мг/дм^3.

3.3 Реагенты

Использовать только качественные реагенты. Следует регулярно проверять чистоту реагентов (3.6.3). Растворы, используемые для системы потока, должны быть дегазированными. Если иначе не указывается, то рекомендуется дегазировать растворы под сниженным давлением, так как в ходе такой процедуры происходит одновременная очистка растворов.

Предупреждение: Фенол является токсичным веществом и может легко впитываться через кожу. Хлороформ является токсичным и канцерогенным веществом. Отходы, содержащие данные вещества, должны утилизироваться соответствующим образом.

3.3.1 Дистиллированная вода, в соответствии с требованиями ГОСТ 6709

3.3.2 Гидроксид калия, KOH

3.3.3 Гидрокарбонат натрия, $NaHCO_3$

3.3.4 4-аминоантипирин (4-амино-2,3-диметил-1-фенил-3-пиразолин-5-один), $C_{11}H_{13}N_3O$

3.3.5 Пероксодисульфат калия, $K_2S_2O_8$

3.3.6 Фенол, C_6H_5OH

3.3.7 Борная кислота, H_3BO_3

3.3.8 Этанол, C_2H_5OH, 96 % массы фракции

3.3.9 2-Пропанол, C_3H_7OH, 100 % массы фракции

3.3.10 Серная кислота, H_2SO_4 (плотностью 1,84 г/см^3)

3.3.11 Соляная кислота, HCl, 50 % массы фракции

3.3.12 Раствор гидроксид калия, KOH, 1М раствор

3.3.13 Буферный раствор

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 поместить 500 см^3 дистиллированной воды и добавить следующие реактивы: 23 г $NaHCO_3$ (3.3.3), 27 г H_3BO_3 (3.3.7) и 35 г KOH (3.3.2). Довести до метки водой и перемешать.

pH буферного раствора составляет приблизительно 10,3. Раствор является устойчивым в течение 1 месяца.

3.3.14 Транспортировщик раствора (символа С на Рис.1).

Использовать воду (3.3.1), дегазированную под пониженным давлением.

3.3.15 4-аминоантипириновый раствор I (символ R1 на Рис. 1 и 2).

В мерной колбе вместимостью 100 см^3 растворить 0,5 г 4-аминоантипирина (3.3.4) приблизительно в 50 см^3 буферного раствора (3.3.13). Довести до метки буферным раствором (3.3.13) и перемешать.

Дегазировать раствор, например, при помощи фильтрующей мембраны. Свежий раствор готовят ежедневно.

3.3.16 Раствор гидрокарбоната натрия (символ R2 на Рис. 1 и 2).

Растворить 5 г гидрокарбоната натрия (3.3.5) в 90 см^3 воды. Раствором гидроксида калия (3.3.12) установить pH до 11. В мерной колбе, емкостью 100 см^3 довести до метки водой и перемешать.

Дегазировать раствор, например, при помощи фильтрующей мембраны. Ежедневно готовят свежий раствор.

3.3.17 Хлороформ, $CHCl_3$ (символ Org на Рис. 1 и 2).

Дегазировать раствор хлороформа при помощи мембранной фильтрации, либо в ультразвуковой ванне в течение 3-х минут.

3.3.18 Основной раствор фенола, массовой концентрации 1 000 мг/дм^3.

Растворить в мерной колбе, вместимостью 1000 см^3 1 г фенола (3.3.6) в воде (3.3.1), довести до метки водой и перемешать. Используют только бесцветные кристаллы фенола.

Охлажденный раствор (2 °С - 5 °С) остается устойчивым в течение 1 месяца.

3.3.19 Стандартный раствор фенола I массовой концентрации 10 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 поместить пипеткой 1 см^3 основного раствора фенола (3.3.18), довести до метки водой (3.3.1) и перемешать.

Охлажденный раствор (2 °С - 5 °С) является устойчивым в течение одной недели.

3.3.20 Стандартный раствор фенола II массовой концентрации 1 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 поместить пипеткой 10 см^3 стандартного раствора фенола (3.3.19), довести до метки водой и перемешать.

Охлажденный раствор (2 °С - 5 °С) является устойчивым в течение одной недели.

3.3.21 Калибровочные растворы

Калибровочные растворы готовят в соответствии с происхождением пробы и ожидаемой концентрацией путем разбавления стандартного раствора фенола I или II соответственно (3.3.19 или 3.3.20).

Как минимум пять калибровочных растворов готовят для каждого рабочего диапазона. Далее продолжают как для рабочих диапазонов I и II, используя, например, шесть калибровочных растворов:

a) Рабочий диапазон I (0,1 - 1 мг/дм^3)

В мерные колбы емкостью 100 см^3 поместить пипеткой соответственно 1; 3; 5; 6; 8; 10 см^3 стандартного раствора фенола I (3.3.19), довести до метки водой и перемешать.

Концентрация фенола в полученных калибровочных растворах составляет соответственно 0,1; 0,3; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0 мг/дм^3.

b) Рабочий диапазон II (0,01 - 0,1 мг/дм^3)

В мерные колбы емкостью 100 см^3 поместить пипеткой соответственно 1; 3; 5; 6; 8; 10 см^3 стандартного раствора фенола II (3.3.20), довести до метки и перемешать.

Концентрация фенола в полученных калибровочных растворах составляет соответственно 0,01; 0,03; 0,05; 0,06; 0,08; 0,1 мг/дм^3.

Ежедневно готовят свежие калибровочные растворы.

3.4 Аппараты

3.4.1 Система проточно-инжекционного анализа (ПИА)

Проточно-инжекционный анализ (ПИА) должен включать в себя следующие компоненты (Рис. 1):

a) резервуары реагентов;

b) насос малой пульсации со специальной трубной обвязкой для обеспечения скорости потока как указано на Рис. 1, в качестве примера;

c) смещающий сосуд для подачи хлороформа;

d) дозатор проб, обеспечивающий соответствующий объем впрыска;

e) экстракционная ячейка с фазовым сегментатором и фазовым разделителем (например, гидрофобная полупроницаемая мембрана ПТФЭ).

Примеры - Толщина мембран: 150-200 мм; размер пор: 0,5-2 мм; пористость: 75%.

f) транспортные трубки и реакционные змеевики, внутренний диаметр 0,5-0,8 мм, трубные соединения и Т-образные соединения химически инертного пластика, с минимальным непродуктивным объемом;

g) спектрометрический индикатор с ячеистой структурой и оптической длиной пути в 10 мм, длиной волны в 470-475 нм.

h) записывающее устройство (например, ленточный самописец, интегратор или принтер/плоттер).

Примечание – В общем замеряются пиковые значения.

i) автоматический пробоотборник, если необходим.

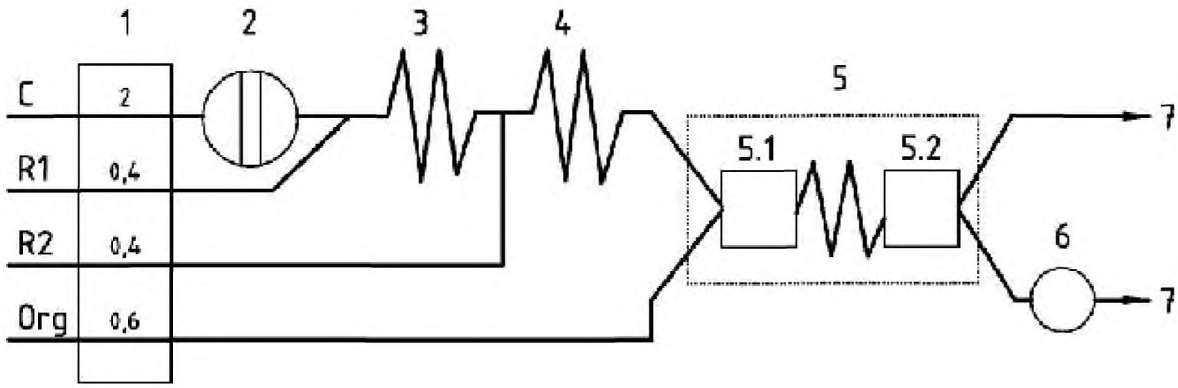

Рис. 1 — Пример проточно-инжекционной системы для определения 0,01 мг/дм^3 - 1,0 мг/дм^3 содержания фенола без дистилляции, но с экстракцией (в соответствии с пунктом 3.4.1).
Обозначения:

C: Транспортирующий раствор (3.3.14)
R1: 4-аминоантипириновый раствор I (3.3.15)
R2: Раствор пероксодисульфата калия (3.3.16)
Org: Хлороформ (3.3.17)
1 Насос (скорость потока в мл/мин)
2 Инжектор
600 мкл [рабочий диапазон 0,01 - 0,1 мг/дм^3 фенола] 200 мкл [рабочий диапазон 0,1 - 1,0 мг/дм^3 фенола]
3 Реакционный змеевик: 60 см/Ø внутр. диам.0,5 мм
4 Реакционный змеевик: 80 см/Ø внутр. диам. 0,5 мм
5 Установка для экстракции: 160 см/Ø внутр. диам. 0,7 мм
5.1 Фазовый сегментатор
5.2 Фазовый разделитель
6 Индикатор: оптическая длина пути: 1 см, длина волны: 470 нм - 475 нм
7 Отходы

3.4.2 Непрерывный анализ потока (НАП)

Система непрерывного анализа потока должна включать в себя следующие компоненты (Рис. 2):

a) автоматический пробоотборник позволяет проводить воспроизводимое внесение проб или транспортируемой жидкости;

b) резервуары реагентов;

c) насос малой пульсации со специальной, химически инертной трубной обвязкой насоса и скоростью потока, как показано на Рис.2, в качестве примера;

d) смещающий сосуд для подачи хлороформа, если требуется;

e) трубопровод с высоким образованием газовых пузырьков, проб и использованием реагентов, с соответствующей системой транспортировки и системы экстракции и соединительных узлов, например, стеклянных, химически инертных пластиковых или металлических, а также с соответствующим сепаратором для отделения органической фазы от водной фазы;

f) спектрометрический индикатор с ячеистой структурой, оптической длиной пути в 0,5 - 5 см, длиной волны 470 - 475 нм.

g) записывающее устройство (например, ленточный самописец, интегратор или принтер/плоттер).

Примечание 1 - В общем замеряются пиковые значения.

Примечание 2 - Система НАП с внутренним диаметром 2 мм описывается на Рис.2. Также могут использоваться другие внутренние диаметры (приблизительно 1 мм).

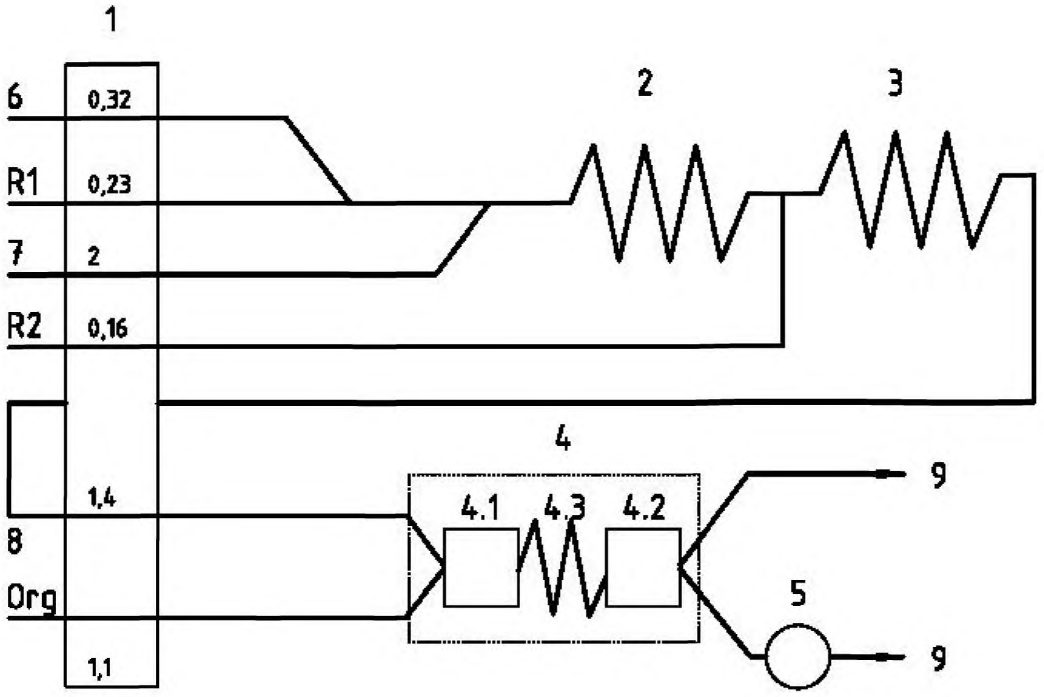

Рисунок 2 – Пример непрерывного анализа потока для определения 0,01 мг/дм^3 – 1,0 мг/дм^3 содержания фенола без дистилляции, но с экстракцией (в соответствии с пунктом 3.4.2).
Обозначения:

R1 4-аминоантипириновый раствор I (3.3.15)
R2 Раствор пероксодисульфата калия (3.3.16)
Org Хлороформ (3.3.17)
1 Насос (скорость потока в мл/мин)
2 Реакционный змеевик: 40 см/Ø внутр. диам. 2 мм
3 Реакционный змеевик: 40 см/Ø внутр. диам. 2 мм
4 Установка для экстракции
4.1 Фазовый сегментатор
4.2 Фазовый разделитель
4.3 Реакционный змеевик: 15Осм/Ø внутр. диам. 2 мм
5 Индикатор: оптическая длина пути: 0,5-5 см; длина волны: 470-475нм
6 Сегментационный газ (воздух)
7 Проба
8 Повторная проба
9 Отходы

3.4.3 Дополнительная аппаратура

а) Мерные колбы, 100 см^3 и 1 000 см^3;

b) Мерные пипетки, 1 - 10 $см^3$;

c) Мембранный фильтр, размер пор - 0,45 мм;

d) pH измерительное устройство (например, pH электрод).

3.5 Отбор проб

Использовать стеклянные или политетрафторэтиленовые (ПТФЭ) контейнеры для проб. Перед использованием промойте все контейнеры и устройства, которые могут быть в контакте с пробами, серной кислотой с приблизительным уровнем pH 2.

Провести анализ проб сразу же после их отбора. В качестве альтернативного варианта приводят в соответствие pH приблизительно равный 2 при помощи серной кислоты (3.3.10 или разбавленного раствора) либо соляной кислоты (3.3.11 или разбавленного раствора), хранят в темном месте при температуре 2 °С - 5 °С и анализ проводят в течение 24 часов.

В исключительных случаях, после окисления и мембранной (под давлением) фильтрации проб, возможно хранение проб до двух недель. Приемлемость данного метода сохранения должна быть проверена для каждого случая в отдельности. Для получения более подробной информации о сохранении проб, в соответствии с СТ РК ГОСТ Р 51592 и [10].

Если существует опасность засорения транспортирующих труб, то до проведения измерений, необходимо провести фильтрацию проб.

3.6 Процедура

3.6.1 Подготовка к измерениям

Перед проведением измерений непрерывно пропускают реагентные растворы С (3.3.14), R1 (3.3.15), R2 (3.3.16) и Org (3.3.17) через систему анализа потока, пока исходный уровень станет устойчивым и будет равен нулю.

Решение принимают о готовности системы к эксплуатации только, если исходный уровень остается устойчивым (без колебаний). Должно быть получено удовлетворительное отношение "сигнал/помеха".

Определить, что получено удовлетворительное отношение "сигнал/помеха", которое не будет оказывать значительного воздействия на результаты измерений.

Наиболее частыми причинами неудовлетворительного отношения "сигнал/помеха" являются поврежденные мембраны сепаратора или следы воды на стенках. Следы воды скопившейся на стенках могут быть удалены путем вытирания этанолом (3.3.8) или 2-пропанолом (3.3.9).

Бесцветность реагентов и работу мембран контролируют в соответствии с описанием в пункте 3.6.3. Калибровку проводят в соответствии с 3.6.4.

3.6.2 Проверка системы потока

С системой измерений приспособленной для рабочего диапазона II и применением калибровочного раствора (3.3.21) с концентрацией 0,05 $мг/дм^3$, оптическая плотность каждого сантиметра длины кюветы должна быть, по крайней мере 0,01 $см^{-1}$. Иначе, система потока не пригодна и должна быть заменена системой, удовлетворяющей этим требованиям.

Примечание - Если фотометрический индикатор (3.4.1, 3.4.2) не пригоден для измерения показателей оптической плотности, то плотность может измеряться внешним индикатором, спроектированным для таких измерений.

3.6.3 Проверка бесцветности реактивов

Необходимо дождаться, пока исходный уровень станет устойчивым.

Вместо реагентных растворов R (3.3.15) и R2 (3.3.16), пропускайте через воду, до тех пор пока не будет получен устойчивый сигнал. Зафиксируйте изменения оптической плотности.

При уменьшении оптической плотности (каждый сантиметр длины кювета) более чем на 0,05 $см^{-1}$ возможно образование продуктов самоконденсации. В этом случае должны быть повторно проведены: приготовление растворов, проверка системы потоков (3.6.2) и проверка бесцветности реагентов (3.6.3).

Затем повторно прогнать реагентные растворы R1 (3.3.15) и R2 (3.3.16).

3.6.4 Калибровка

Выбрать соответственно рабочий диапазон I или II, и готовить калибровочные растворы для выбранного рабочего диапазона. Провести отдельную калибровку для каждого рабочего диапазона.

Для рабочего диапазона I и ПИА (3.4.1) использовать, например, объем впрыска 200 мкл, а для рабочего диапазона II, например, объем впрыска 600 мкл.

Для рабочих диапазонов I и II и НАП (3.4.2), выбирают такую длину ячейки и скорость потока, чтобы получить наиболее высокий уровень реакции калибровочного раствора более высокой концентрации.

До начала проведения калибровки, установить на нулевую точку инструменты, если есть такая необходимость, в соответствии с инструкциями производителя.

Калибровку провести путем последовательного применения калибровочных растворов (по меньшей мере пяти, пункт 3.3.21) и бесцветных реагентов.

Измеренные значения получают в соответствии с применяемыми калибровочными растворами.

Условия испытаний для калибровки и измерения проб (3.6.5) должны быть одинаковыми. Магнитуда измеряемого сигнала является пропорциональной массе концентрации фенола.

Установить линию регрессии для серии измеряемых значений согласно уравнению (1):

$$y = b \cdot p + a \quad (1),$$

где y - измеряемое значение, выраженное в ед. измерения, относящееся к инструментам;

b – спад калибровочной функции, выраженное в ед. измерения, относящихся к инструментам х л/мг или х л/гр;

p – концентрация массы фенола в миллиграммах на литр, либо в микрограммах на литр в калибровочных растворах;

a - отрезок, отсекаемый на оси ординат соответствующей функции, выраженный в ед. измерения, относящихся к инструментам.

См. 3.6.5 для других методов.

3.6.5 Измерение проб

Проанализировать пробы таким же образом, как и калибровочные растворы при помощи системы проточного анализа ПИА или НАП (3.4.1 или 3.4.2) соответственно.

Если массы концентрации, которые должны быть определены, превышают точность выбранного рабочего диапазона, то разбавляют пробу, либо проводят анализ, используя другой рабочий диапазон.

Определить точность калибровочной функции соответствующего рабочего диапазона после каждой серии проб, по крайней мере, после измерения 10 - 20 проб, используя один калибровочный раствор для нижних и верхних частей соответствующего рабочего диапазона. При необходимости провести новую калибровку.

3.7 Расчет результатов

Определить концентрацию массы детерминанта в измеряемом растворе, используя измеренное значение, полученное согласно описанию пункта 3.6.5 при помощи калибровочной функции [уравнение (1), 3.6.4].

Для проведения оценки необходимо использовать соответствующую калибровочную функцию. Не выходить за рамки выбранного рабочего диапазона. Рассчитать p используя уравнение (2).

$$p = (y-a)/b \quad (2),$$

где p – концентрация массы фенола в миллиграммах на литр или микрограммах на литр, выраженных фенолом;

Для объяснения других значений см. уравнение (1), учитывая все шаги по растворению.

4 Определение содержания фенола (без экстракции) после дистилляции

4.1 Принцип

Проба помещается в непрерывный поток, смешивается с фосфорной кислотой и дистиллируется при pH 1,4. Дистиллят, содержащий летучие пары фенольных смесей смешивается с непрерывно текущим раствором 4-аминоантипирина и гексацианоферратом калия (lll). Фенольные примеси в дистилляте окисляются гексацианоферратом (lll), и образующиеся хиноны вступают в реакцию с 4-аминоантипирином, образуя желтые продукты конденсации, которые измеряются в проточном спектрометре от 505 нм до 515 нм.

Более подробная информация по данной аналитической технологии представлена в ссылке [11].

Также можно применять автономные автоматические дистилляционные устройства.

4.2 Взаимовлияния

4.2.1 Химические взаимовлияния

Дистилляция может быть при нескольких значениях pH (pH = 0,5; 1,4; 4). При значении pH 4 ароматические амины будут также дистиллировать, и образовывать при условиях реакции, продукты конденсации с 4-аминоантипирином, ведущими к положительному смещению. Дистилляция проводится при pH 1,4, потому что определяются исключительно летучие пары фенолов.

Более подробная информация по взаимовлияниям содержится в справочных ссылках [5, 11, 12].

4.2.2 Физические взаимовлияния, возникающие в результате применения НАП и ПИА.

Взаимовлияния, вызванные засорением дистилляционных капиллярных трубок, могут произойти, когда содержание соли в пробе превышает 10 г/дм^3. В этом случае разбавляют раствор водой.

Для проб, содержащих твердые вещества см. пункт 3.5 (последний параграф). Мутные или окрашенные пробы, законсервированные при помощи окисления (3.6), не будут влиять на определение вещества.

Межлабораторные испытания (Приложение А) показали, что детергенты в сточных водах могут сильно влиять на определение, так как пена, образующаяся в системе потока может, с одной стороны, нарушать паровую дистилляцию летучих фенолов (содержание фенола после дистилляции, раздел 4), а с другой стороны, нарушать фазовую сегментацию и фазовое разделение (содержание фенола после экстракции, раздел 3). В целом такое взаимовлияние может быть легко установлено.

В случае значительного присутствия детергентов настоящий стандарт может быть применен только для фенола с массой концентрации выше 0,1 мг/дм^3.

4.3 Реагенты

См. также пункт 3.3. Следует регулярно проверять чистоту реагентов (4.6.3). В дополнение к реагентам, перечисленным в пункте 3.3, требуются следующие реагенты:

4.3.1 Фосфорная кислота, H_3PO_4, 85 % масса фракции

4.3.2 Гексацианоферрат калия (lll), $K_3Fe(CN)_6$

4.3.3 Хлорид калия, KCl

4.3.4 Поверхностно-активное вещество: Додецил полиэтиленгликоля либо $C_{16}H_{30}O_3$, F 33 °C до 41 °C, раствор 30% массы фракции. Раствор является устойчивым в течение 4 недель.

4.3.5 Дистилляционный реагент (знак Кислота на Рис. 3 и 4).

Растворить в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ во время охлаждения 10 $см^3$ фосфорной кислоты (4.3.1) в приблизительно 80 $см^3$ воды (3.3.1) довести до метки водой и перемешать.

Дегазировать, например, при помощи мембранного фильтра. Свежий раствор готовят ежедневно.

4.3.6 Транспортирующий раствор (символ С на Рис. 3). Использовать воду дегазированную под сниженным давлением.

4.3.7 Раствор 4-аминоантипирин II (символ R3 на Рис.3 и 4).

Растворить в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ 65 мг 4-аминоантипирина (3.3.4) приблизительно в 80 $см^3$ воды (3.3.1), добавляют 0,5 $см^3$ поверхностно-активного вещества (4.3.4), довести до метки водой и перемешать.

Дегазировать, например, при помощи мембранного фильтра. Свежий раствор готовят ежедневно.

4.3.8 Раствор гексацианоферрата калия (III) (символ R4 на Рис.3 и 4).

Растворить в мерной колбе вместимостью в 100 $см^3$ 0,2 г гексацианоферрата калия (4.3.2), 0,3 г борной кислоты (3.3.7) и 0,5 г хлорида калия (4.3.3) в приблизительно 80 $см^3$ воды (3.3.1). Раствором гидроксида калия установить pH до 10,3 (3.3.12) довести до метки водой.

Дегазировать, например, при помощи мембранного фильтра. Свежий раствор готовят ежедневно.

4.4 Аппараты

4.4.1 Проточно-инжекционный анализ (ПИА)

Проточно-инжекционная система должна состоять из следующих компонентов (Рис. 3):

a) резервуары реагентов;

b) насос малой пульсации;

c) специальная трубная обвязка, со скоростью потока как указано в качестве примера на Рис. 3;

d) дозатор проб обеспечивающий соответствующий объем впрыска;

e) блок дистиллята, оборудованный стеклянными капиллярными трубками, нагреваемыми до 155 °С;

Пример - Длина примерно 80 см, внутренний диаметр примерно 1,5 мм.

f) транспортные трубки и реакционные змеевики, внутренний диаметр 0,5-0,8 мм, трубные соединения и Т-образные соединения химически инертного пластика, с минимальным непродуктивным объемом;

g) спектрометрический индикатор с ячеистой структурой и оптической диной пути от 0,5 см до 5 см длиной волны от 505 нм до 515 нм;

h) записывающее устройство (например, ленточный самописец, интегратор или принтер/плоттер).

Примечание - 1 В общем замеряются пиковые значения.

Примечание – 2 На рис. 3 описывается комбинированная система, включающая в себя компоненты системы непрерывного потока и проточно-инжекционной системы.

i) автоматический пробоотборник, если необходим.

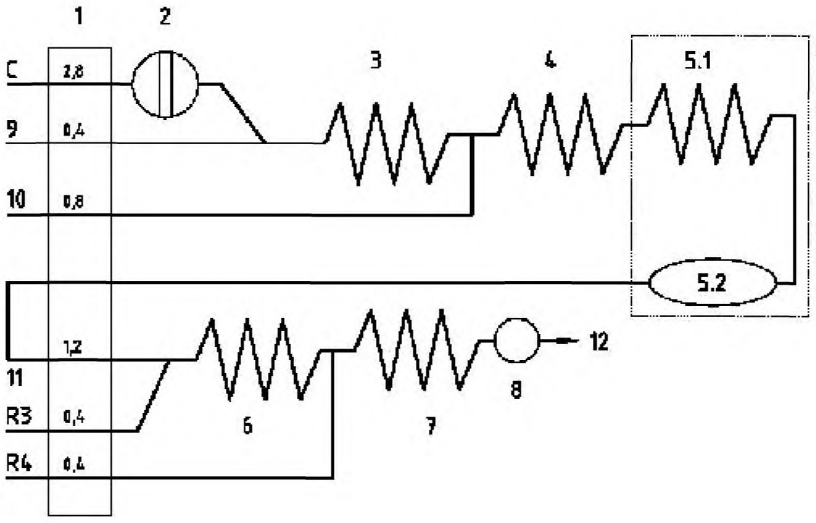

Рисунок 3 – Пример комбинированной системы ПИА/НАП для определения содержания фенола от 0,01 мг/дм^3 до 1,0 мг/дм^3 с дистилляцией и без жидкостной экстракции (согласно 4.4.1).

Ключ

C	Транспортирующий раствор (4.3.6)
R3	4-аминоантипириновый раствор II (4.3.7)
R4	$K_3Fe(CN)_6$ раствор (4.3.8)
1	Насос (скорость потока мл/мин)
2	Инжектор, объем впрыска 800 мкл
3	Реакционный змеевик: 30 см/ Ø внутр. диам. 0,5 мм
4	Реакционный змеевик: 10 см/ Ø внутр. диам. 0,5 мм
5.1	Нагревательная емкость 155 °C
5.2	Дистилляционная установка
6	Реакционный змеевик: 30 см/Ø внутр. диам. 0,5 мм
7	Реакционный змеевик: 60 см/ Ø внутр. диам. 0,5 мм
8	Индикатор: оптическая длина пути: 0,5 - 5 см, длина волны: 505 – 515 нм
9	Реагент-дистиллят (кислота) (4.3.5)
10	Сегментационный газ (воздух)
11	Повторный отбор проб
12	Отходы

4.4.2 Непрерывный анализ потока (НАП)

Система непрерывного анализа потока должна включать в себя следующие компоненты (Рис. 4):

a) автоматический пробоотборник позволяющий проводить воспроизводимое внесение проб или транспортируемой жидкости;

b) резервуары реагентов;

c) насос малой пульсации со специальной, химически инертной трубной обвязкой насоса и скоростью потока, как показано на Рис. 4 в качестве примера;

d) трубопровод с высоким образованием газовых пузырьков, проб и использованием реагентов, с соответствующей системой транспортировки и соединительных узлов, например, стеклянных, химически инертных пластиковых или металлических соответственно;

e) блок дистилляции, оборудованный дистилляционными стеклянными капиллярными трубками, нагреваемыми до 155 °С;

Пример - Приблизительная длина 80 см, приблизительный внутренний диаметр 1,5 мм.

f) спектрометрический индикатор с ячеистой структурой, оптической длиной пути в 0,5 - 5 см, длиной волны 505 - 515 нм;

g) записывающее устройство (например, ленточный самописец, интегратор или принтер/плоттер).

Примечание 1 В общем замеряются пиковые значения.

Примечание 2 Система НАП с внутренним диаметром 1 мм описывается на Рис.4. Также могут использоваться другие внутренние диаметры (например, приблизительно 2 мм). См. примечание 2 в пункте (3.4.2).

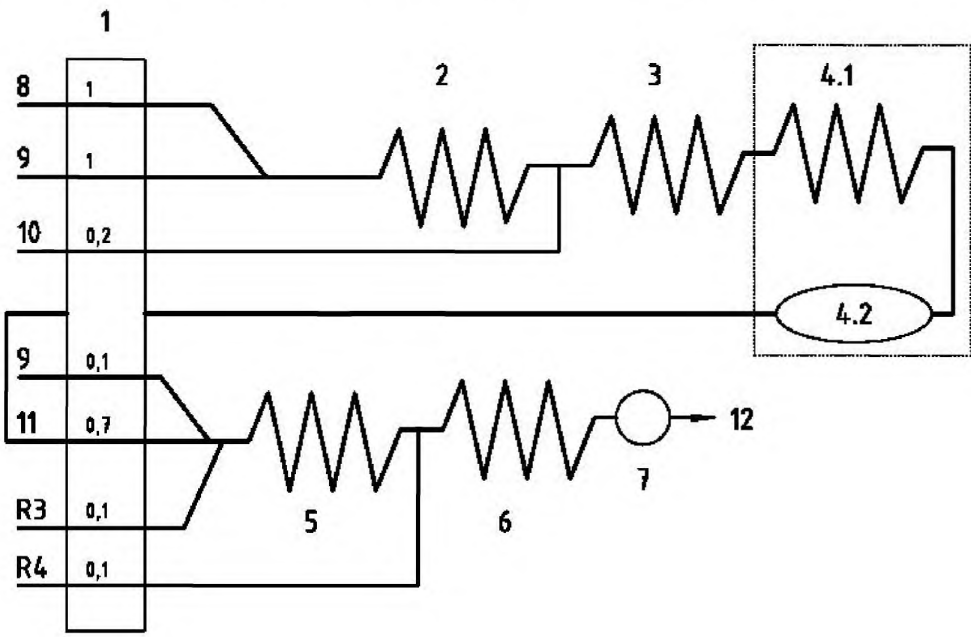

Рис. 4 — Пример системы непрерывного потока для определения содержания фенола от 0,01 мг/дм^3 до 1,0 мг/дм^3 с дистилляцией и без жидкостной экстракции (согласно 4.4.2).

Ключ

R3	4-аминоантипириновый раствор II (4.3.7)
R4	$K_3Fe(CN)_6$ раствор (4.3.8)
1	Насос (скорость потока мл/мин)
2	Реакционный змеевик: 10 см/ Ø внутр. диам. 1 мм
3	Реакционный змеевик: 60 см/ Ø внутр. диам. 1 мм
4.1	Нагревательная емкость 155°С
4.2	Дистилляционная установка
5	Реакционный змеевик: 50 см/ Ø внутр. диам. 1 мм
6	Реакционный змеевик: 50 см/ Ø внутр. диам. 1 мм
7	Индикатор: оптическая длина пути: 0,5 - 5 см, длина волны: 505 – 515 нм
8	Проба
9	Сегментационный газ (воздух)
10	Реагент-дистиллят (кислота) (4.3.5)
11	Повторный отбор проб
12	Отходы

4.4.3 Дополнительная аппаратура по 3.4.3

4.5 Отбор проб по 3.5

В качестве альтернативного варианта, стабилизовать пробы как описано в СТ РК ГОСТ Р 51592

4.6 Процедура

4.6.1 Подготовка к измерениям

Дистилляционную емкость аппарата для анализа потока нагревают до температуры в 155 °С и начинайте подавать воду (3.3.1) и реагенты-дистилляты (символ Кислота, 4.3.5). Как только образовался однородный конденсат на стенках конденсирующего устройства дистилляционной установки, начинайте непрерывно подавать через систему анализа потока вместо воды реагентный раствор 4-аминоантипирина II (символ R3, 4.3.7) и гексацианоферрата калия (lll) (символ R4, 4.3.8). Дождитесь, пока исходный уровень станет устойчивым и будет равен нулю.

Решение принимают о готовности системы к эксплуатации, если исходный уровень остается устойчивым (без колебаний). Должно быть получено удовлетворительное отношение "сигнал/помеха".

Необходимо получить удовлетворительное отношение "сигнал/помеха", который не будет оказывать значительного воздействия на результаты измерений.

Наиболее частой причиной неудовлетворительного отношения "сигнал/помеха" является недостаточное образование конденсата, что приводит к плохому выделению воздушных пузырьков. В этом случае проверьте температуру охлаждающей воды. Бесцветность реагентов должна контролироваться в соответствии с пунктом 4.6.3.

Выполнить калибровку в соответствии с пунктом 4.6.4.

4.6.2 Проверка системы потока

Системой измерений, приспособленной для рабочего диапазона II и применением калибровочного раствора (3.3.21) с концентрацией 0,05 мг/дм^3, поглощаемость каждого 1 см длины ячейки должна быть, по крайней мере, 0,01. Иначе система потока не пригодна и должна быть заменена системой, удовлетворяющей этим требованиям.

См. примечание в пункте 3.6.2.

4.6.3 Проверка бесцветности реактивов

Исходный уровень должен быть устойчивым.

Вместо реагентных растворов 4-аминоантипирина II (символ R3, 4.3.7) и гексацианоферрата калия (lll) (R4, 4.3.8), пропускают через систему воду (3.3.1) до тех пор, пока не будет получен устойчивый сигнал. Необходимо зафиксировать изменения оптической плотности.

При уменьшении оптической плотности (каждый сантиметр длины кювета) более чем на 0,05 см-^{1} предположительно происходит образование продуктов самоконденсации.

В этом случае приготовления растворов проводятся повторно, проверка системы потоков (4.6.2) и проверка бесцветности реагентов (4.6.3).

После, повторно вводятся растворы (R3, R4).

4.6.4 Калибровка

Выбирают соответственно рабочий диапазон I или II, и готовят калибровочные растворы (3.3.21) для выбранного рабочего диапазона. Проводят отдельную калибровку для каждого рабочего диапазона.

Для рабочих диапазонов I и II с ПИА (4.4.1), используют объем впрыска 800 мкл.

Для рабочих диапазонов I и II с НАП (4.4.2), выбирают такую длину ячейки и скорость потока, чтобы получить наиболее высокий уровень реакции калибровочного раствора высокой концентрации.

До начала проведения калибровки, инструменты устанавливают на нулевую точку, при необходимости в соответствии с инструкциями производителя.

Проводят калибровку путем последовательного применения калибровочных растворов (по меньшей мере пяти, пункт 3.3.21) и бесцветных реагентов.

Значения получают в соответствии с применяемыми калибровочными растворами.

Условия испытаний для калибровки и измерения проб (4.6.5) должны быть одинаковыми. Магнитуда измеряемого сигнала является пропорциональной массе концентрации фенола.

Устанавливают линию регрессии для серии измеряемых значений согласно уравнению (1) в пункте 3.6.4.

4.6.5 Измерение проб

Анализируют пробы таким же образом, как и калибровочные растворы, при помощи системы проточного анализа ПИА или НАП (4.4.1 или 4.4.2).

Если массы концентрации, которые должны быть определены, превышают точность выбранного рабочего диапазона, то разбавляют пробу, либо проводят анализ, используя другой рабочий диапазон.

Определяют точность калибровочной функции соответствующего рабочего диапазона после каждой серии проб, по крайней мере, после измерения 10 - 20 проб, используя один калибровочный раствор для нижних и верхних частей соответствующего рабочего диапазона. При необходимости проводят новую калибровку.

4.7 Расчет результатов

Для оценки используют подходящую калибровочную функцию [уравнение (2), пункт 3.7].

5 Представление результатов

Проведите результаты не больше двумя основными цифрами.

Примеры

1 Содержание фенола (без дистилляции) после экстракции: 2,0 х 10-1 мг/дм^3;

2 Содержание фенола (без дистилляции) после экстракции: 12 х 10-2 мг/дм^3;

3 Содержание фенола (без экстракции) после дистилляции: 91 нанограмм/дм^3.

6 Точность и аккуратность

Статистические данные, полученные в ходе межлабораторных испытаний, приведены в Таблицах А.1 - А.4 (Приложение А).

7 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен составляться в соответствии с настоящим стандартом и содержать следующую информацию:

a) идентичность проб воды;

b) спецификацию применяемого метода в соответствии с пунктами 3 или 4;

c) описание предварительной обработки проб;

d) описание типа используемых инструментов либо условия анализа потока;

e) представление результатов в соответствии с пунктом 5;

f) любые отклонения от данного метода, а также описание любых событий которые могли повлиять на результаты.

Приложение А
(справочное)

Статистические данные

Статистические данные в Таблице А.1-А.4 были получены в результате межлабораторных испытаний, проведенных в ноябре 1996 Немецким институтом стандартов.
См.примечания/сноски ко всем таблицам, следующим за Таблицей А.4.

Таблица А.1 — Статистические данные по определению содержания фенола после экстракции методом непрерывного анализа потока (НАП)

Проба №	Тип матрицы	*L*	*n*	*o* %	X_{corr} µg/l	*X* µg/l	RR %	*Sr* µg/l	VC*r* %	S_r %	VC_r %
1	Вода[a]	6	24	0	36	36	100	0,91	2,52	3,26	9,0
2	Вода[b]	6	24	0	77	73	95	2,9	2,90	6,39	8,7
3	Поверхностные воды [c]	6	24	0	53	53	100	5,8	10,8	1,8	3,32
4	Поверхностные воды [c]	7	24	14,3	356	359	101	6,83	1,90	12,41	3,46
5	Поверхностные воды [d]	6	20	16,7	48	45	94	0,77	1,71	2,19	4,84
6	Поверхностные воды [d]	7	24	14,3	666	605	91	8,15	1,35	28,71	4,75
8	Сточные воды [e]	6	24	0	581	528	91	11,1	2,11	273	51,8
10	Сточные воды [f]	6	24	0	523	438	84	5,27	1,2	246	56,2

Таблица А.2 — Статистические данные по определению содержания фенола после экстракции методом проточно-инжекционного анализа (ПИА)

Проба №	Тип матрицы	*L*	*n*	*o* %	X_{corr} µg/l	*X* µg/l	RR %	*Sr* µg/l	VC*r* %	S_r %	VC_r %
1	Вода[a]	7	27	15,7	36	36	100	1,7	4,6	1,81	5,02
2	Вода[b]	8	31	3,1	77	63	82	3,78	5,94	19,6	30,9
3	Поверхностные воды [c]	8	28	12,5	53	54	102	2,32	3,89	2,1	4,28
4	Поверхностные воды [c]	11	43	2,27	356	349	98	9,59	2,75	17,1	4,89
5	Поверхностные воды [d]	8	32	0	48	47	98	2,06	4,36	6,01	12,72
6	Поверхностные воды [d]	11	44	0	666	577	87	12,2	2,11	132	22,9
8	Сточные воды [e]	8	31	0	581	602	104	33,3	5,53	267	44,4
10	Сточные воды [f]	8	31	0	523	584	112	30,8	5,28	260	44,5

Таблица А.3 – Статические данные по определению содержания фенола после экстракции методом проточного анализа (комбинированная оценка данных, полученных методом ПИА и НАП)

Проба №	Тип матрицы	*L*	*n*	*o* %	X_{corr} µg/l	*X* µg/l	RR %	*Sr* µg/l	VC*r* %	S_r %	VC_r %
1	Вода[a]	11	44	21,4	36	36	100	1,39	3,84	1,62	4,48
2	Вода[b]	14	55	1,8	77	67	87	3,16	4,66	15,9	23,5
3	Поверхностные воды [c]	14	48	14,29	53	55	102	1,9	3,45	2,5	4,62
4	Поверхностные воды [c]	17	67	6,94	356	353	99	8,71	2,5	16,3	4,62
5	Поверхностные воды [d]	14	56	0	48	45	95	1,6	3,61	6,39	14,11
6	Поверхностные воды [d]	18	72	0	666	580	87	10,6	1,83	108	18,68
7	Сточные воды [e]	11	44	0	109,5	161	147	7,88	4,9	47,3	29,48
8	Сточные воды [e]	14	55	0	581	570	98	26	4,56	270	47,4
9	Сточные воды [f]	11	28	36,4	123	167	136	6,4	3,83	48	28,7
10	Сточные воды [f]	14	55	0	523	520	100	23,3	4,48	262	50,4

Таблица А.4 – Статистические данные по определению содержания фенола после экстракции методом проточного анализа (только методом НАП)

Проба №	Тип матрицы	*L*	*n*	*o* %	X_{corr} µg/l	*X* µg/l	RR %	*Sr* µg/l	VC*r* %	S_r %	VC_r %
1	Вода[a]	11	44	0	36	35	97	1,51	4,27	4	11,34
2	Вода[b]	10	39	11,4	77	66	86	1,78	2,72	3,85	5,88
3	Поверхностные воды [c]	11	44	0 9,1	53	56	106	1,13	2,03	7,53	13,56
4	Поверхностные воды [c]	11	40	2,27	356	365	102	6,18	1,69	13,5	3,69
5	Поверхностные воды [d]	11	43	0	48	42	88	1,14	2,69	5,49	12,9
6	Поверхностные воды [d]	11	44		666	562	84	12,3	2,19	36,1	6,43
7	Сточные воды [e]	8	31	0 0	109,5	117	107	11	9	94,9	80,8
8	Сточные воды [e]	7	27	12,5	581	573	99	20,3	3,53	149	26,0
9	Сточные воды [f]	8	27	0	123	125	102	6,37	5,08	94,4	75,3
10	Сточные воды [f]	9	36		523	463	89	17,4	3,76	95,3	20,6

ПРИМЕЧАНИЕ: Статистические данные согласно Немецкому институту стандартов 38402-A42 [13]:

L число лабораторных комплектов;

n число отдельных аналитических значений без аномальных значений;

o% относительная доля аномальных значений;

X_{corr} верное значение, по соглашению;

X общее среднее значение;

RR скорость восстановления;

Sr стандартное отклонение повторяемости;

VC*r* коэффициент повторяемости изменений;

S_r стандартное отклонение воспроизводимости;

VC_R коэффициент воспроизводимости изменений.

a	Вода дистиллированная по ГОСТ 6709, обогащенная раствором фенола в разбавленной NaOH.
b	Вода дистиллированная по ГОСТ 6709, обогащенная раствором фенола, 2-хлорфенола и m-крезола в разбавленной NaOH.
c	Вода обогащенная раствором фенола в разбавленной NaOH.
d	Вода обогащенная раствором фенола в разбавленной, 2-хлорфенола и m-крезола в разбавленном NaOH.
e	Промышленные сточные воды (химическая промышленность) с первоначальным содержанием фенола 47 мг/дм^3, обогащенная раствором фенола в разбавленной NaOH.
f	Промышленные сточные воды (химическая промышленность) с первоначальным содержанием фенола 47 мг/дм^3, обогащенная раствором фенола, 2-хлорфенола и m-крезола в разбавленном NaOH.

Приложение Б
(справочное)

Библиография

[1] Дж. Ружичка, Э. Хансен, Проточно-инжекционный анализ, Wiley & Sons, 1981.

[2] Дж. Мёллер, "*Проточно-инжекционный анализ*", *Аналитическая книга,* 7, Издательство Springer, 1988, стр. 199-275 (в Германии).

[3] Л. Скегс, *Аналитическая химия,* 38(6), 1966, стр. 31 А.

[4] К. Куадэ, Р. Вогтландер, К. Камманн, Неавтономная подготовка проб и обнаружение фенола проточно-инжекционным методом, *Fresenius Z. Аналитическая химия,* 342,1992, стр. 426 - 428.

[5] НИС 38 409 Часть 16, Июнь 1984 г. Немецкий способ объединения воды, канализации и исследований отбросов, Суммарные влиятельные величины (Группа Н), Определение индекса фенола.

[6] Дж. Моллер, Д. Мартин. Определение содержания фенола в воде путем проточно-инжекционного анализа, *Fresenius Z. Аналитическая химия,* 329, 1988, стр. 728 - 731.

[7] В. Френзел, С. Креклер. *Аналитическая химия,* 310, 1995, стр. 437 - 446.

[8] Б. Карлберг, Г. Пасей, *Проточно-инжекционный анализ — Практическое руководство,* Elsevier, 1989, (ISBN 0-444-88014-3), стр. 208-210.

[9] В. Кубан, Жидкостная экстракция проточно-инжекционного анализа, *Критический обзор аналитической химии,* 22(6), 1991, стр. 477 - 557.

[10] EPA-600/4-79-0, Методы химического анализа воды и отходов, Март 1984, *Сохранение проб,* стр. xviii.

[11] EPA-600/4-79-020, Методы химического анализа воды и отходов, Март 1984, Метод 420.2, *Полностью восстанавливаемые фенолы, (колориметрический, автоматизированный 4-AAP с дистилляцией)* STORET NO 32730, EPA Cincinnati, OH 45286.

[12] *Стандартные методы исследования простых и сточных вод,* 14-е издание, 1975, Глава 510, *Фенолы,* Американская ассоциация работников здравоохранения, 1015 18 улица NW. Вашингтон, DC 20036.

[13] НИС 38 402 Часть 42, Май 1984 г. Немецкий способ объединения воды, канализации и исследований отбросов, Суммарные влиятельные величины (Группа Н), *Общие данные (Группа А), Опыты, Сравнения (А42).*

МКС 13.060.50

Ключевые слова: вода, качество, определение содержания фенола, дистилляция

gost.e-ecolog.ru