ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ВОДА ПИТЬЕВАЯ
Метод определения содержания нефтепродуктов

СТ РК ГОСТ Р 51797-2005

Издание официальное

**Комитет по техническому регулированию и метрологии
Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан**

Астана

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт стандартизации и сертификации» Комитета по техническому регулированию и метрологии

2 **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Приказом Комитет по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан от 28 июля 2005г. № 203

3 Настоящий стандарт представляет собой аутентичный текст ГОСТ Р 51797 с дополнительными требованиями, учитывающие потребности экономики Республики Казахстан, которые выделены в тексте курсивом.

4 В настоящем стандарте учтены требования ИСО 5667-2-91 «Качество воды. Отбор проб. Часть 2. Руководство по методам отбора проб» в части оформления результатов измерения.

5 **СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ** 2010 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

6 **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитет по стандартизации, метрологии и сертификации Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

Содержание

1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	1
3	Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы	2
4	Отбор проб	4
5	Порядок подготовки к проведению измерения	4
5.1	Приготовление вспомогательных растворов и реактивов	4
5.2	Приготовление градуировочных растворов	4
5.3	Подготовка и контроль чистоты кювет	5
5.4	Подготовка стеклянной посуды	5
5.5.	Подготовка экстрагента	5
5.6	Подготовка сорбента	6
5.7	Подготовка хроматографической колонки	6
5.8	Подготовка прибора	6
5.9	Градуировка прибора	7
5.10	Контроль стабильности градуировочной характеристики	7
6	Порядок проведения измерения	8
6.1	Экстракция нефтепродуктов	8
6.2	Удаление полярных соединений методом колоночной хроматографии	8
6.3	Регистрация интенсивности поглощения элюата	9
7	Обработка результатов измерений	9
8	Характеристика погрешности измерений	10
9	Оформление результатов измерений	11
	Приложение А Порядок хранения и использования экстрагентов	12
	Приложение Б Контроль воспроизводимости и погрешности измерений	13
	Приложение В Библиография	15

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Метод определения содержания нефтепродуктов

Дата введения 2006.07.01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает ИК-спектрометрический метод измерения концентрации эмульгированных и растворенных алифатических, алициклических и ароматических углеводородов (нефтепродуктов) от 0,05 до 50 мг/дм^3 в питьевой воде и воде источников хозяйственно-питьевого водоснабжения.

Метод основан на извлечении нефтепродуктов из проб воды экстрагентом, хроматографической очистке экстракта от полярных соединений на колонке с сорбентом, регистрации интенсивности спектра поглощения С-Н связей в CH_2- и CH_3-группах алифатических, алициклических углеводородов и боковых цепей ароматических углеводородов и СН-группах ароматического кольца в инфракрасной (ИК) области спектра в диапазоне волновых чисел от 2700 до 3150 см$^{-1}$ и определения концентрации нефтепродуктов по оптической плотности или площади спектра.

Метод не применим при концентрации нефтепродуктов в пробах менее 0,5 мг/дм^3, если в пробе содержатся углеводороды, не входящие в состав нефти и продуктов ее переработки в концентрации более 1 мг/дм^3. При концентрации нефтепродуктов в пробе 0,5 мг/дм^3 и более допустимо присутствие до 5 мг/дм^3 указанных углеводородов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

СТ РК ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

СТ РК ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб

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

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4166-76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 5556-81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7328-2001 Гири общие. Технические условия

Издание официальное

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

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

ГОСТ 19908-90 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

ГОСТ 20288-74 Реактивы. Углерод четыреххлористый. Технические условия

ГОСТ 23844-79 Хладон 113. Технические условия

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

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

ГОСТ 29169-91 (ИСО 648-77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

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

3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Одно- или двулучевой прибор, измеряющий спектр поглощения жидких образцов в диапазоне от 2700 до 3150 см $^{-1}$ (ИК-спектрофотометр, ИК-спектрометр или фотометр, в том числе с фурье-преобразованием измеряемого сигнала) и спектральным разрешением не хуже 5 см $^{-1}$ или ИК-фотометрический анализатор содержания нефтепродуктов, измеряющий оптическую плотность в области (2930 $\pm$ 70) см$^{-1}$.

Примечание — Приборы, имеющие спектральное разрешение хуже 5 см , и анализаторы содержания нефтепродуктов в жидкости применяются только в тех случаях, когда в нефтепродуктах, загрязняющих пробу, массовая доля ароматических соединений не превышает 40 %.

Кюветы толщиной поглощающего слоя 2-5 см с герметичными крышками. Окна кювет должны быть изготовлены из материала, прозрачного в указанном спектральном диапазоне: кварца, фторидов кальция (флюорита), бария, лития или хлорида натрия. Кварц, как наиболее устойчивый по отношению к воде, предпочтительнее.

Государственный стандартный образец (ГСО), *стандартный образец зарубежного выпуска, допущенный к применению на территории Республики Казахстан, или Межгосударственный стандартный образец (МСО), к принятию которго присоединилась Республика Казахстан* состава раствора нефтепродуктов (смесь 37,5 % гексадекана, 37,5 % изооктана и 25 % бензола) в четыреххлористом углероде (аттестованная концентрация нефтепродуктов 50 мг/см^3; погрешность аттестованного значения не более $\pm$4 %).

ГСО состава нефтепродуктов в водорастворимой матрице (аттестованное значение массы нефтепродуктов 0,05; 0,5 и 5,0 мг; погрешность аттестованного значения не более $\pm$2 %).

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

Меры массы по ГОСТ 7328.

Колбы мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770 с притертой пробкой.

Цилиндры мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770.

Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности по ГОСТ 29169.

Пипетки градуированные 2-го класса точности по ГОСТ 29227.

Воронки делительные по ГОСТ 25336, вместимостью 1-2 $дм^3$. Шлифованные поверхности крана и пробки не должны иметь смазки. Кран и пробка могут быть фторопластовыми.

Колбы плоскодонные по ГОСТ 25336, типа П-1.

Экстрактор любого типа со скоростью вращения не менее 1500 $мин^{-1}$.

Емкости стеклянные с пришлифованными или фторопластовыми пробками или завинчивающимися крышками с прокладками из металлической фольги или фторопласта для отбора и хранения проб.

Установка для перегонки экстрагента, состоящая из круглодонной колбы типа К-1 по ГОСТ 25336, дефлегматора по ГОСТ 25336, холодильника типа ХТП или ХШ по ГОСТ 25336, аллонжа АИ по ГОСТ 25336, приемной колбы типа К-1 или П-1 по ГОСТ 25336. Элементы установки соединяются нормальными шлифами.

Воронка лабораторная по ГОСТ 25336.

Стаканы термостойкие по ГОСТ 25336, исполнения В-1.

Чашки фарфоровые по ГОСТ 9147 или чашки кварцевые по ГОСТ 19908.

Эксикаторы по ГОСТ 25336.

Колбы конические типа Кн-1 по ГОСТ 25336 с пришлифованной пробкой.

Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336.

Колонка стеклянная хроматографическая внутренним диаметром 10-15 мм, длиной 100- 200 мм, нижний конец оттянут до внутреннего диаметра 1-3 мм.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Экстрагент: четыреххлористый углерод по ГОСТ 20288 или 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан (хладон 113) по ГОСТ 23844.

Примечание — Применяемые экстрагенты, особенно четыреххлористый углерод, ядовиты, при работе с ним нужны предельное внимание и осторожность, все операции проводят в вытяжном шкафу, имеющем нижний воздухозабор, используя перчатки из полиэтилена или другого материала, не разрушающегося данными экстрагентами.

Сорбент: оксид алюминия для хроматографии, 0,10-0,25 мм.

Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166, х. ч. или ч. д. а.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, х. ч. или ч. д. а.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 или серная кислота по ГОСТ 4204, х. ч.

Уголь активированный по действующей нормативной документации.

Стекловата или вата хлопковая по ГОСТ 5556.

Устройство для нагревания колб или плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

Бумага индикаторная универсальная по действующей нормативной документации

Холодильник бытовой любой марки.

Муфельная печь для прокаливания при температуре 500-600 °С.

Сушильный шкаф, обеспечивающий рабочую температуру до 200 °С.

Секундомер механический класс 2 по действующей нормативной документации.

4 Отбор проб

4.1 Общие требования к отбору проб - по *СТ РК ГОСТ Р 51592* и *СТ РК ГОСТ Р 51593*. Для отбора, хранения и транспортирования проб используют только стеклянные бутыли. Подготовка посуды - по 5.4.

4.2 Объем пробы 2 $дм^3$ при ожидаемой концентрации нефтепродуктов от 0,05 до 0,5 $мг/дм^3$; 1 $дм^3$ - при ожидаемой концентрации свыше 0,5 до 2,0 $мг/дм^3$ и 0,5 $дм^3$ - при ожидаемой концентрации свыше 2,0 $мг/дм^3$.

4.3 Определение нефтепродуктов в пробах проводят в течение 4ч с момента отбора пробы. Пробы, подкисленные раствором соляной или серной кислоты до pH≤2 (контроль по универсальной индикаторной бумаге), хранят при температуре не выше 6 °С в течение 24 ч. При невозможности проведения анализа в указанный срок или при высоком содержании в пробе нефтепродуктов (явный запах нефтепродуктов, появление пленки после отстаивания пробы в течение нескольких часов) подкисленную пробу консервируют. Для этого на каждые 0,5 $дм^3$ пробы добавляют 2-3 $см^3$ применяющегося при анализе экстрагента и интенсивно перемешивают. Законсервированные пробы хранят в герметичной стеклянной емкости при температуре не выше 6°С в течение одного месяца. Объем добавленного экстрагента учитывают при дальнейшем анализе пробы. Подготовка экстрагента - по 5.5.

Порядок хранения и использования экстрагента изложен в приложении А.

5 Порядок подготовки к проведению измерения

5.1 Приготовление вспомогательных растворов и реактивов

5.1.1Раствор соляной или серной кислоты, разбавленной 1:1, готовят: определенный объем концентрированной соляной или серной кислоты осторожно, порциями, при сильном перемешивании добавляют к такому же объему дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

5.1.2 Безводный сернокислый натрий, готовят: сернокислый натрий выдерживают в сушильном шкафу при 120-150 °С в течение 5-6 ч, охлаждают и хранят в герметичном сосуде.

5.2 Приготовление градуировочных растворов

5.2.1Раствор нефтепродуктов в экстрагенте концентрации 500 $мг/дм^3$, готовят: 1,0 $см^3$ ГСО состава раствора нефтепродуктов в четыреххлористом углероде концентрации 50 $мг/см^3$ переносят в сухую мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и разбавляют до метки экстрагентом, применяемым при экстракции нефтепродуктов из проб. Срок хранения раствора - 6 мес при 4-6 °С.

5.2.2Растворы нефтепродуктов в экстрагенте концентрации 5, 10, 25, 50 и 100 $мг/дм^3$, готовят: в пять мерных колб вместимостью 100 $см^3$ помещают 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 и 20,0 $см^3$ раствора нефтепродуктов массовой концентрации 500 $мг/дм^3$ по 5.2.1 и разбавляют до метки экстрагентом, применяемым для анализа. Срок хранения растворов - 2 мес при 4-6 °С. Растворы готовят заново в случае смены партии экстрагента.

5.3 Подготовка и контроль чистоты кювет

5.3.1 Кювету не менее трех раз ополаскивают экстрагентом, заполняют им и помещают измерительный канал прибора. Регистрируют интенсивность спектра поглощения экстрагента в области 2750-3150 $см^{-1}$. После этого кювету вновь заполняют порцией экстрагента и регистрируют интенсивность спектра поглощения. Если наблюдается уменьшение интенсивности спектра поглощения по сравнению с первым измерением, операцию промывания кюветы повторяют до получения одинаковых показаний прибора при двух последовательных измерениях. После этого кювету плотно закрывают крышкой и используют в качестве кюветы для канала сравнения.

5.3.2 Кювету, помещаемую в канал образца, ополаскивают как указано в 5.3.1. Для контроля чистоты кюветы регистрируют оптическую плотность в диапазоне 2750-3150 $см^{-1}$ экстрагента, находящегося в этой кювете, относительно подготовленной по 5.3.1 кюветы канала сравнения. Максимальное значение оптической плотности экстрагента в этом диапазоне не должно превышать 0,02. Если наблюдается превышение указанного значения, то процедуру промывания кюветы канала образца повторяют.

Если измеренное значение будет отрицательным, т. е. пропускание в канале образца выше, чем в канале сравнения, то необходимо заново промыть и заполнить кювету канала сравнения по 5.3.1, после чего повторить процедуру промывания кюветы канала образца.

Экстрагент наливают непосредственно из емкости в кювету, минуя промежуточные сосуды и воронки.

5.4 Подготовка стеклянной посуды

5.4.1 Стеклянную посуду моют моющими средствами, промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой и сушат. После каждого анализа использованную посуду подвергают указанной обработке. Чистую посуду хранят в закрытом виде.

Запрещается смазывать шлифы и краны делительной воронки всеми видами органических смазок.

5.4.2 Контроль чистоты стеклянной посуды

Подготовленную по 5.4.1 посуду ополаскивают экстрагентом, используемым при анализе проб, и измеряют интенсивность спектра поглощения экстрагента, используемого для промывания, по 5.3.2.

5.5 Подготовка экстрагента

5.5.1 Требования к экстрагенту

Экстрагент не должен содержать примеси, адсорбирующиеся на оксиде алюминия (5.6). Уменьшение значения оптической плотности экстрагента после пропускания через хроматографическую колонку с сорбентом по сравнению с экстрагентом, не подвергавшимся обработке, должно быть не более 0,02.

Максимальное значение оптической плотности экстрагента в диапазоне по 5.3.1, измеренное относительно незаполненной кюветы канала сравнения, не должно превышать 0,05.

Экстрагент, не удовлетворяющий указанным требованиям, подлежит обязательной очистке.

5.5.2 Очистка экстрагента

Экстрагент встряхивают в течение 5 мин с оксидом алюминия (5.6) из расчета 20 г оксида алюминия на 2 $дм^3$ экстрагента, после полной седиментации оксида алюминия жидкость декантируют и перегоняют при нормальном давлении, собирая фракцию, кипящую при 46-47 °С (1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан) или при 76-77 °С (четыреххлористый углерод). При перегонке добавляют активированный уголь из расчета 10-15 г на 1 $дм^3$ экстрагента. Первые и последние 10 % отгона отбрасывают.

5.6 Подготовка сорбента

Оксид алюминия промывают экстрагентом, применяемым при экстракции, высушивают в вытяжном шкафу, прокаливают в фарфоровой или кварцевой чашке в муфельной печи при 500 - 600 °С в течение 4 ч и охлаждают в печи до 100-200 °С, после чего помещают в эксикатор и охлаждают до комнатной температуры.

Перед употреблением взвешивают необходимое количество сухого оксида алюминия в герметичном сосуде и добавляют 3 % (по массе) дистиллированной воды, плотно закрывают, встряхивают несколько минут и используют не ранее чем через 24 ч. Если при прокаливании оксид алюминия приобретает желтую окраску, то берут новую порцию оксида, дважды отмывают и затем прокаливают, как описано выше. Срок хранения в герметичной таре — один месяц.

5.7 Подготовка хроматографической колонки

В нижнюю (оттянутую) часть колонки помещают немного стекловаты (ваты), предварительно промытой экстрагентом и подсушенной.6 г оксида алюминия (5.6) насыпают в подготовленный по 5.4 стаканчик. Допускается отмерять 6,5 $см^3$ оксида алюминия мерным цилиндром или пробиркой вместимостью 10 $см^3$. В стаканчик наливают несколько миллилитров экстрагента (5.5), взбалтывают и образовавшуюся суспензию переносят в колонку. Стаканчик ополаскивают 1-2 раза небольшим количеством экстрагента и его также переносят в колонку. Первую порцию прошедшего через колонку экстрагента (около 5 $см^3$) отбрасывают.

После этого элюат собирают в чистый стаканчик или непосредственно в измерительную кювету. Если для заполнения кюветы требуется больший объем элюата, увеличивают объем экстрагента, пропускаемого через колонку. Регистрируют оптическую плотность элюата в диапазоне по 5.3.1 относительно экстрагента, не пропущенного через колонку. Максимальная оптическая плотность не должна превышать 0,02. При превышении указанного значения колонку промывают новыми порциями экстрагента. Если на промывание колонки уходит более 20 $см^3$ экстрагента, рекомендуется заново отмыть стекловату (вату) и подготовить оксид алюминия, а затем заполнять колонку.

5.8 Подготовка прибора

Подготовку прибора для проведения измерений осуществляют в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

5.9 Градуировка прибора

5.9.1 Заполняют кювету канала образца грудуировочным раствором (5.2.2) и регистрируют интенсивность спектра поглощения, характеризующуюся либо площадью спектра в диапазоне 2750-3150 $см^{-1}$, либо оптической плотностью или коэффициентом пропускания в максимумах поглощения при 2930, 2960 и 3030 $см^{-1}$ (волновые числа которых могут колебаться в пределах + 20 $см^{-1}$ в зависимости от содержания конкретных соединений; A_{2930}, A_{2960}, A_{3030} соответственно) или в диапазоне (2930 $\pm$ 70) $см^{-1}$ при использовании ИК-фотометров. Затем заново заполняют кювету тем же градуировочным раствором и повторяют измерения.

Не допускается оставлять кювету на длительное время (более 15 мин) в кюветном отделении прибора.

5.9.2 Повторяют измерения по 5.9.1 для каждого градуировочного раствора по 5.2.2.

5.9.3Если прибор регистрирует только коэффициент пропускания, то оптическую плотность вычисляют по 7.2.

Если прибор снабжен компьютерной (микропроцессорной) системой сбора и обработки информации, то определение градуировочной характеристики производят при помощи специального программного обеспечения. При отсутствии такой системы вычисляют суммарную оптическую плотность по 7.3 или используют оптическую плотность, измеренную в диапазоне (2930 $\pm$70) $см^{-1}$.

5.9.4Устанавливают градуировочную зависимость площади пиков или оптической плотности градуировочных растворов от массовой концентрации нефтепродуктов в них, которая должна быть линейной.

5.9.5Для проверки линейности, используя градуировочную зависимость по 5.9.4, по значению интенсивности спектра поглощения каждого градуировочного раствора определяют концентрацию нефтепродуктов в нем.

5.9.6 Градуировочная зависимость признается линейной, если отклонение вычисленного значения концентрации нефтепродуктов от действительного значения (5.2.2) не превышает 12 % в диапазоне концентраций нефтепродуктов от 5 до 20 $мг/дм^3$ и 8 % в диапазоне свыше 20 до 100 $мг/дм^3$.

5.9.7 Если градуировочная зависимость нелинейна, то проверяют работоспособность прибора в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации, после чего градуировку прибора проводят заново со свежеприготовленными градуировочными растворами (5.2.2).

5.10 Контроль стабильности градуировочной характеристики

5.10.1 Стабильность градуировочной характеристики контролируют при смене экстрагента и стандартных образцов, но не реже одного раза в 3 мес.

5.10.2 Образцами для контроля являются градуировочные растворы нефтепродуктов (контрольные образцы), заново приготовленные по 5.2.2.

5.10.3 Измеряют интенсивность спектра поглощения контрольных образцов и вычисляют массовую концентрацию нефтепродуктов с использованием градуировочной характеристики, установленной в соответствии с 5.9.

5.10.4 Градуировочная характеристика считается стабильной, если расхождение между полученным и действительным значениями массовой концентрации нефтепродуктов в растворе не превышает 15 %. При превышении указанного значения необходимо заново градуировать прибор.

6 Порядок проведения измерения

6.1 Экстракция нефтепродуктов

6.1.1 Если пробу не консервировали при отборе, ее подкисляют раствором соляной или серной кислоты (5.1.1) до pH $\leq$ 2 (контроль осуществляют по универсальной индикаторной бумаге). Пробу переносят в делительную воронку или емкость аппарата для экстракции, добавляют в расчете на 1 $дм^3$ пробы 40 г хлорида натрия. Промывают сосуд, в котором находилась проба, 30-40 $см^3$ экстрагента, который также переносят в делительную воронку или емкость аппарата для экстракции.

6.1.2 Делительную воронку интенсивно встряхивают 3-5 мин, периодически открывая пробку для выпускания паров. По окончании экстракции пробу отстаивают для расслоения водной и органической фазы (в течение 10 мин). После того как смесь расслоится, экстракт переносят в коническую колбу с притертой пробкой, в которую добавлен безводный сернокислый натрий, подготовленный по 5.1.2, из расчета 2 г сернокислого натрия на 10 $см^3$ экстракта. Время обезвоживания экстракта составляет 10-20 мин. Экстракт декантируют или фильтруют через стекловату (вату) в другую колбу, промывают осушитель небольшим объемом экстрагента, который присоединяют к экстракту.

6.1.3 При применении аппарата для экстракции, используя руководство по эксплуатации устройства, производят перемешивание пробы в течение 2-3 мин в зависимости от скорости вращения. По окончании экстракции пробу отстаивают для расслоения водной и органической фазы (в течение 10 мин). Слой экстрагента с остатками водной фазы (органический слой) переносят в делительную воронку, где проводят окончательное разделение слоев. Затем органический слой сливают в коническую колбу и обрабатывают его безводным сернокислым натрием как описано выше.

6.1.4 Если до экстракции не был точно известен объем анализируемой пробы воды, то оставшийся после экстракции водный слой сливают в мерный цилиндр и измеряют его объем.

6.2 Удаление полярных соединений методом колоночной хроматографии

6.2.1 Экстракт, полученный по 6.1, переносят порциями в подготовленную по 5.7 хроматографическую колонку, следя, чтобы уровень жидкости не опускался ниже верхнего уровня слоя сорбента. Первые 3-4 $см^3$ очищенного экстракта (элюата) отбрасывают, а оставшуюся часть элюата собирают в колбу с притертой пробкой. После пропускания всего экстракта колонку промывают 5-7$см^3$ экстрагента и присоединяют его к основному элюату. Измеряют точный объем элюата мерным цилиндром вместимостью 50 $см^3$ (рекомендуется после измерения спектра поглощения по 6.3).

6.2.2 Полученные элюаты хранят в стеклянной посуде с тщательно притертой пробкой в темном месте при 4-6 °С не более 6 мес.

6.2.3 После использования колонку необходимо промыть экстрагентом согласно 5.7. Если оптическая плотность элюата удовлетворяет требованиям 5.7, то колонка пригодна для повторного использования. Если оптическая плотность превышает требуемое значение, то колонку необходимо заполнить новой порцией оксида алюминия (5.6).

Рекомендуется использовать подготовленную колонку не более пяти раз.

6.3 Регистрация интенсивности поглощения элюата

На подготовленном в соответствии с 5.8 приборе регистрируют оптическую плотность или коэффициент пропускания, или площадь спектра элюата, подготовленного по 6.2, в кюветах той же толщины поглощающего слоя, что и при градуировке прибора относительно образца сравнения, помещенного в канал сравнения.

В качестве образца сравнения для определения содержания нефтепродуктов в пробах вод используют экстрагент, пропущенный через хроматографическую колонку, подготовленную по 5.7. Для этого объем экстрагента, равный объему при экстракции проб, обрабатывают по 6.2.

Измерение интенсивности спектра поглощения элюата проводят два раза.

Если измеренная оптическая плотность элюата превышает 0,9, то его необходимо разбавить экстрагентом до достижения значений оптической плотности в диапазоне 0,2-0,8. Коэффициент разбавления элюата (Кр) вычисляют по 7.5.

Если заранее известно, что разбавление будет необходимо, его осуществляют до удаления полярных соединений по 6.2.

7 Обработка результатов измерений

7.1 За результат измерения площади спектра, оптической плотности или коэффициента пропускания пиков элюата принимают среднее арифметическое результатов двух измерений, расхождение между которыми не должно превышать 10 % среднего арифметического в диапазоне концентраций нефтепродуктов в элюате 5 - 20 мг/дм^3 и 7 % - в диапазоне концентраций нефтепродуктов в элюате свыше 20 до 100 мг/дм^3. При превышении указанных значений выясняют и устраняют причины нестабильности результатов измерения.

7.2 Если двулучевой прибор регистрирует только коэффициент пропускания пиков Т, %, то оптическую плотность А % вычисляют по формуле:

$$A = 2\text{-}1gT, \qquad (1)$$

Если используют однолучевой прибор, то оптическую плотность А % вычисляют по формуле

$$A=\lg (T_1/T_2), \qquad (2)$$

где T_1 - коэффициент пропускания экстрагента относительно линии 100 %-го пропускания, %;

T_2 - коэффициент пропускания элюата относительно линии 100 %-го пропускания, %.

7.3 Суммарную оптическую плотность вычисляют по формуле, учитывающей вклад отдельных пиков в суммарную интенсивность поглощения

$$A = 1,12A_{3030} + 0,12A_{2960} + 0,19A_{2\,930}, \qquad (3)$$

где 1,12; 0,12 и 0,19 - эмпирические коэффициенты, учитывающие вклад отдельных полос поглощения в суммарную оптическую плотность.

7.4 Концентрацию нефтепродуктов в элюате (с, мг/дм^3) определяют по градуировочной зависимости (5.9) по значению площади спектра или оптической плотности по 7.1 -7.3.

7.5 Коэффициент разбавления элюата Кр вычисляют по формуле

$$K_P = \frac{V_{Р.П.}}{Va} \qquad (4)$$

где Vр.п.- объем разбавленного очищенного экстракта (6.3), см^3;

Va - объем очищенного экстракта, взятый для разбавления (6.3), см^3.

7.6 Концентрацию нефтепродуктов в анализируемой пробе воды *X,* мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$X = \frac{V_0 c K_P}{V_{ПР}} \qquad (5)$$

где V_0 - объем элюата (6.2), см^3;

с - концентрация нефтепродуктов в элюате (7.4), мг/дм^3;

$К_р$- коэффициент разбавления очищенного элюата (6.3). Если элюат не разбавляют, принимают КР =1;

Vпр - объем анализируемой пробы воды (4.2), см^3.

7.7 Результат измерения представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, \qquad (6)$$

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

Δ - граница абсолютной погрешности определения концентрации нефтепродуктов, мг/дм^3, при доверительной вероятности Р = 0,95

Границу абсолютной погрешности Δ вычисляют по формуле

$$\Delta = \frac{\delta X}{100}, \qquad (7)$$

где δ - относительная погрешность определения нефтепродуктов (таблица 1).

Численное значение результата определения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение границы абсолютной погрешности.

8 Характеристика погрешности измерений

8.1 Границы допускаемой относительной погрешности результатов определения концентрации нефтепродуктов в пробе воды при доверительной вероятности Р = 0,95 приведены в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измеряемой концентрации нефтепродуктов, мг/дм^3	Границы относительной погрешности $\pm \delta$, %
От 0,05 до 0,5 включ.	50
Св. 0,5 до 50,0 включ.	25

8.2 Нормативы оперативного контроля воспроизводимости D при доверительной вероятности 0,95 и погрешности К при доверительной вероятности 0,90 приведены в таблице 2.

Таблица 2

Диапазон измеряемой концентрации нефтепродуктов, мг/дм	D, %	К, %
От 0,05 до 0,5 включ.	65	42
Св. 0,5 до 50,0 включ.	35	21

8.3 Правила контроля воспроизводимости и погрешности измерений приведены в приложении Б.

9 Оформление результатов измерений

9.1 Все процедуры отбора проб должны быть строго документированы. Записи должны быть четкими, осуществлены надежным способом, позволяющим провести идентификацию пробы в лаборатории без затруднений.[1].

9.2 Полученные результаты регистрируют в протоколе, в котором указывают: обозначение настоящего стандарта; порядковый номер пробы; отклонения при проведении определения, если таковые имелись, и факторы, отрицательно влияющие на результаты анализа; дату отбора пробы и анализа; результат измерения; фамилию исполнителя.

Приложение А
(обязательное)

Порядок хранения и использования экстрагентов

А.1 Экстрагент необходимо хранить в стеклянной бутыли из темного стекла с завинчивающейся пробкой. Под пробку помещают прокладку из металлической фольги или фторопласта. Запрещается использовать резиновые пробки и прокладки из полимерных материалов, за исключением фторопласта. Прокладку предварительно промывают экстрагентом.

А.2 Необходимо принимать все меры для исключения дополнительного загрязнения экстрагента. Запрещается погружать пипетки в бутыль с экстрагентом. Экстрагент необходимо наливать в чисто вымытую промежуточную емкость (цилиндр или стаканчик). Остатки экстрагента из промежуточной емкости нельзя сливать обратно в бутыль.

А.3 Вся посуда, соприкасающаяся с экстрагентом, должна быть предварительно проверена на чистоту по 5.4.2 настоящего стандарта.

А.4 В процессе транспортирования экстрагента и посуды к месту отбора проб необходимо исключить контакт с любыми, не проверенными на чистоту, материалами. Предпочтительно использовать проверенный на чистоту стеклянный цилиндр, верхняя часть цилиндра и пипетки должна быть прикрыта полиэтиленовым мешком во избежание загрязнения.

А.5 Перед консервированием пробы на месте отбора проб пипетку дважды ополаскивают небольшим объемом экстрагента. Экстрагент всегда сливают с одной стороны бутыли, например со стороны этикетки. Перед упаковкой пипетки и промежуточной емкости для транспортирования их высушивают во избежание контакта экстрагента с упаковочным материалом.

А.6 Экстрагент, использованный при консервации, в обязательном порядке, направляют в лабораторию одновременно с пробами и для проверки его на отсутствие загрязнений и идентичности с экстрагентом, используемым для анализа. Для этого регистрируют спектр поглощения экстрагента, использованного для консервации проб относительно экстрагента той же партии, хранящегося в лаборатории, в кюветах максимальной толщиной поглощающего слоя. Если в спектре регистрируют пики поглощения, характерные для нефтепродуктов, это свидетельствует о загрязнении экстрагента в процессе транспортирования и консервирования на месте отбора проб. В этом случае всю партию законсервированных проб бракуют.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Контроль воспроизводимости и погрешности измерений

Б.1 Контроль воспроизводимости

Б.1.1 Для контроля воспроизводимости сравнивают результаты определений в одной и той же пробе, выполненных по методу настоящего стандарта разными исполнителями или одним исполнителем, но в разное время.

Б. 1.2 За образец для контроля принимают реальную пробу воды. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, предусмотренному в настоящем стандарте. Пробу подкисляют раствором соляной или серной кислоты согласно 4.3 настоящего стандарта. Отобранный объем интенсивно перемешивают и делят на две равные части, переливая в две бутыли, подготовленные в соответствии с 5.4 настоящего стандарта. Затем каждую пробу анализируют в соответствии с требованиями настоящего стандарта.

Б. 1.3 Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$\frac{200|X_1 - X_2|}{|X_1 - X_2|} \leq D \qquad (Б.1)$$

где X_1, X_2 - результаты анализа пробы, полученные по Б. 1.2, мг/дм^3;

D - норматив воспроизводимости по таблице 2 настоящего стандарта, %.

Если условие не выполняется, процедуру контроля повторяют. При повторном получении отрицательного результата выясняют причины неудовлетворительных результатов контроля и устраняют их.

Б.2 Контроль погрешности

Б.2.1 Погрешность результатов измерений контролируют с использованием образцов для контроля, приготовленных из ГСО содержания нефтепродуктов в водорастворимой матрице (аттестованная масса нефтепродуктов в образце от 0,05 до 5,0 мг, допускаемая погрешность + 2 %).

Б. 2. 2 Образец для контроля готовят растворением стандартного образца в измеренном объеме дистиллированной воды в точном соответствии с инструкцией по применению ГСО. Концентрацию нефтепродуктов в образце для контроля $c_к$, мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$c_К = \frac{m}{V_В} \qquad (Б.2)$$

где m - аттестованная масса нефтепродуктов в стандартом образце, мг;

$V_В$- объем дистиллированной воды, использованный для приготовления образца для контроля, дм^3.

Б. 2.3 Для приготовления образца для контроля допускается использовать градуировочный раствор нефтепродуктов по 5.2.2 или ГСО состава раствора нефтепродуктов в четыреххлористом углероде. Отбирают объем V_i, $см^3$, градуировочного раствора или указанного ГСО состава раствора нефтепродуктов и вносят в дистиллированную воду. Концентрацию нефтепродуктов $c_к$, $мг/дм^3$, в образце для контроля вычисляют по формуле

$$C_к = \frac{c_i V_i}{1000 \times V_в} \qquad (Б.3)$$

где $V_в$ - объем дистиллированной воды, использованный для приготовления образца для контроля, $дм^3$;

c_i - концентрация градуировочного раствора или ГСО состава раствора нефтепродуктов в четыреххлористом углероде, использованного для приготовления образца для контроля, $мг/дм^3$.

Б. 2.4 Анализируют образец (Б. 2.2 или Б. 2.3) в соответствии с методом настоящего стандарта, получая результат анализа X, $мг/дм^3$. Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$|X - c_к| \leq 0{,}01\ Кс_к, \qquad (Б.4)$$

где $c_к$ - концентрация нефтепродуктов в образце для контроля (Б. 2. 2 или Б.2.3), $мг/дм^3$;

К - норматив контроля погрешности по таблице 2 настоящего стандарта, %.

Б.2.5 При концентрации нефтепродуктов в образце для контроля менее 0,5 $мг/дм^3$ проводят анализ холостой пробы. Для этого отбирают дистиллированную воду, использованную для приготовления образца для контроля, в том же объеме, что и для приготовления образца для контроля. Анализируют холостую пробу в соответствии с методом настоящего стандарта. Найденную концентрацию нефтепродуктов в холостой пробе вычитают из результатов анализа по Б.2.4. Полученное значение принимают за окончательный результат анализа образца для контроля.

Б.2.6 Если условие (Б 2.4) не выполняется, процедуру контроля повторяют. При повторном получении отрицательного результата выясняют причины неудовлетворительных результатов контроля и устраняют их.

Приложение В
(справочное)

Библиография

[1] ИСО 5667-2-91 «Качество воды. Отбор проб. Часть 2. Руководство по методам отбора проб»

УДК 628.1.033.001.4:006.354 **МКС 13.060.20**

Ключевые слова: питьевая вода, нефтепродукты, определение содержания, ИК-спектрофотометрический метод

gost.e-ecolog.ru