МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»
Министерства природных ресурсов Российской Федерации
_____ Г.М. Цветков
"26" _____ 2002 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНОЛОВ В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА АНАЛИЗАТОРЕ ЖИДКОСТИ «ФЛЮОРАТ-02»

ПНД Ф 14.1:2:4.182-02
(взамен 14.1:2:4.117-97)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2002 г.
(издание 2006 года)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» Министерства природных ресурсов России.

Зам. директора ФГУ «ЦЭКА» – главный метролог К.И. Машкович

Разработчик:
ООО «Люмэкс»
Адрес: 190005 г. Санкт-Петербург, Московский пр., д.19
Телефоны: (812)718-53-90, (812)718-53-91
Факс: (812)316-65-38
E-mail: gost.e-ecolog.ru
Web-сайт: www.lumex.ru

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

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

Диапазон измеряемых значений массовой концентрации фенолов 0,0005 - 25 мг/дм^3. Мешающее влияние нефтепродуктов устраняется при подготовке проб к анализу.

1 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

1.1 МЕТОД А - Измерение массовой концентрации общих фенолов

Флуориметрический метод измерения массовой концентрации фенолов основан на извлечении фенолов из воды бутилацетатом, реэкстракции их в водный раствор гидроксида натрия и измерении их содержания по интенсивности флуоресценции фенолов после подкисления реэкстракта. В процессе измерения происходит возбуждение флуоресценции фенолов, ее регистрация и автоматическое вычисление массовой концентрации фенола при помощи градуировочной характеристики, заложенной в памяти анализатора.

1.2 МЕТОД Б - Измерение массовой концентрации летучих фенолов

Флуориметрический метод измерения массовой концентрации летучих фенолов включает операцию перегонки пробы воды с помощью перегонного устройства и измерение массовой концентрации фенолов в отгоне по методу, изложенному в п.1.1.

Метод рекомендуется для анализа окрашенных, мутных вод, а также вод с большим содержанием органических веществ, препятствующих разделению фаз при экстракции, и проб, содержащих гуминовые кислоты и лигнин.

Примечание. Если основу фенольных загрязнений составляет сам фенол, то величину, определяемую по методу Б, можно принять за фенольный индекс.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

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.

Таблица 1

Значения показателя повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности

Диапазон измерений, мг/дм^3	σ_r, %	σ_R, %	$\pm \delta_c$, %	$\pm \delta$, %
Питьевые воды				
от 0,0005 до 0,005 вкл.	13	20	30	50
свыше 0,005 до 0,05 вкл.	8	11	12	25
свыше 0,05 до 25,0 вкл.	5	8	6	17
Природные и сточные воды				
от 0,0005 до 0,001 вкл	17	25	33	60
свыше 0,001 до 0,01 вкл.	13	20	30	50
свыше 0,01 до 1,0 вкл.	10	15	18	35
свыше 1,0 до 25,0 вкл.	7	11	12	25

Примечание. В таблице использованы следующие обозначения: σ_r - показатель повторяемости (относительное значение среднего квадратического отклонения повторяемости), σ_R - показатель воспроизводимости (относительное значение среднего квадратического отклонения воспроизводимости), $\pm\delta_c$ - показатель правильности (границы относительной система-

тической погрешности при вероятности P = 0,95), ±δ - показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P = 0,95)

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы.

3.1 Средства измерений

Анализатор жидкости «Флюорат-02»	ТУ 4321-001-20506233-94
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 0,1 мг, например ВЛР-200	ГОСТ 24104-2001
Набор гирь (1 г – 100 г) класса точности F_1	ГОСТ 7328 – 2001
Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности вместимостью 5, 10, 25 см^3	ГОСТ 29169-91
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3	ГОСТ 29227-91
Колбы мерные 2-100-2, 2-50-2	ГОСТ 1770-74
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 100 и 250 см^3	ГОСТ 1770-74
Государственный стандартный образец состава раствора фенола (массовая концентрация 1 мг/см^3, погрешность ± 1 %)	ГСО 7270-96

Допускается использование средств измерений и стандартных образцов с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками. Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.2 Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709 - 72

Гексан, х.ч.	ТУ 6-09-4521-77
Бутиловый эфир уксусной кислоты (бутилацетат), х.ч.	ГОСТ 22300 - 76
Соляная кислота, х.ч.	ГОСТ 3118 - 77
Натрия гидроксид, х.ч.	ГОСТ 4328 - 77
Кислота фосфорная, х.ч.	ГОСТ 6552 - 80
Медь сернокислая 5-водная, ч.д.а.	ГОСТ 4165 - 78
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181-76

Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

3.3 Вспомогательные устройства

Стаканы лабораторные термостойкие вместимостью 50, 100, 500 $см^3$	ГОСТ 25336-82
Колбы конические вместимостью 100, 500 и 1000 $см^3$ типа Кн-1	ГОСТ 25336-82
Воронки делительные вместимостью 500, 250, 100 и 50 $см^3$ типа ВД-1	ГОСТ 25336-82
Аппарат для перегонки пробы, стеклянный	
Нагревательное устройство закрытого типа или электроплитка бытовая	ГОСТ 14919-83
Бутыли из стекла с винтовыми пробками вместимостью 500 - 1000 $см^3$ для отбора и хранения проб	

Порядок подготовки стеклянной посуды к измерениям изложен в Приложении А.

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений массовой концентрации фенола необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности:

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

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

4.5. При работе необходимо соблюдать требования, изложенные в технической документации на анализатор «Флюорат-02».

5 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 показавшего удовлетворительные результаты при выполнении процедур контроля качества результатов измерений.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Условия окружающей среды, при которых обеспечивается требуемая точность измерений, следующие:

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

7 ОТБОР И КОНСЕРВИРОВАНИЕ ПРОБ

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592-2000, отбор проб питьевой воды производится по ГОСТ Р 51593-2000, поверхностных вод - по ГОСТ 17.1.5.05-85.

Отбор проб воды производят в стеклянные бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Методика подготовки стеклянной посуды изложена в Приложении А.

Анализ необходимо произвести в течение 8 час с момента отбора. При необходимости консервирования пробу подкисляют раствором фосфорной кислоты по п.8.2.7 до pH 4 (контроль по универсальному индикатору) и добавляют раствор сернокислой меди по п. 8.2.6 из расчета 5 $см^3$ на 1 $дм^3$ пробы. Срок хранения законсервированной пробы - не более 3 суток.

Объемы проб, отбираемые для анализа, зависят от ожидаемой массовой концентрации фенолов и составляет не менее 500 $см^3$ в диапазоне 0,0005 - 0,01 $мг/дм^3$, не менее 250 $см^3$ в диапазоне 0,01 - 0,1 $мг/дм^3$ и не менее 100 $см^3$ при больших концентрациях.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка анализатора к работе, контроль чистоты растворителей для экстракции фенолов, приготовление вспомогательных растворов и растворов для градуировки анализатора и градуировка анализатора жидкости «Флюорат-02».

8.1 Подготовка анализатора к работе

Подготовку анализатора к работе производят в соответствии с Руководством по эксплуатации. В канал возбуждения помещают светофильтр № 1, в канал регистрации - № 3.

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Подготовка дистиллированной воды для приготовления растворов фенола

Дистиллированную воду для приготовления растворов фенола

массовой концентрации 0,1 мг/дм^3 и менее и для разбавления проб перед использованием кипятят, охлаждают и хранят в стеклянной склянке с притертой пробкой во избежание насыщения кислородом воздуха. Срок хранения - 1 сутки.

8.2.2 Раствор гидроксида натрия, массовая доля 5%

В стакан из термостойкого стекла или коническую колбу помещают 95 см^3 воды и медленно, тщательно перемешивая, добавляют 5 г гидроксида натрия. Раствор хранят в полиэтиленовой бутыли. Срок хранения - 2 месяца.

8.2.3 Раствор фенола, массовая концентрация 100 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 при помощи пипетки отбирают 5 см^3 ГСО состава раствора фенола, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора - 2 месяца в холодильнике.

8.2.4 Раствор фенола, массовая концентрация 1 мг/дм^3

1 см^3 раствора фенола массовой концентрации 100 мг/дм^3 (п.8.2.3) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора - 2 недели в холодильнике.

8.2.5 Раствор соляной кислоты, молярная концентрация 5 моль/дм^3

К 300 см^3 дистиллированной воды медленно при перемешивании приливают 200 см^3 концентрированной соляной кислоты. Раствор хранят в стеклянной бутыли. Срок хранения не ограничен.

8.2.6 Раствор меди сернокислой

10 г меди сернокислой пятиводной растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды. Хранят в стеклянной склянке с притертой пробкой. Срок хранения - 3 месяца.

8.2.7 Раствор фосфорной кислоты, объемная доля 10 %

10 см^3 концентрированной фосфорной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 100 см^3. Срок хранения не ограничен.

8.2.8 Раствор гидроксида натрия, массовая доля 1 %

Раствор готовят разбавлением 20 см^3 раствора гидроксида натрия по п.8.2.2 до 100 см^3 дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в сосуде из полиэтилена - 2 месяца.

8.3 Контроль чистоты растворителей для экстракции фенолов

10 см^3 бутилацетата наливают в делительную воронку вместимостью 50 см^3 и приливают 10 см^3 раствора гидроксида натрия массовой доли 1% по п.8.2.8. После тщательного перемешивания и расслоения фаз производят их разделение. Верхний слой отбрасывают, а нижний сливают в лабораторный стакан, добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п.8.2.5, раствор после добавления каждой капли перемешивают и определяют значение pH при помощи универсальной индикаторной бумаги. Требуемое значение pH 3-6. Полученный раствор (в дальнейшем - контрольный раствор) подвергают анализу на анализаторе «Флюорат-02».

Производят предварительную градуировку анализатора.

Для анализаторов модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» установку режима «Фон» проводят по дистиллированной воде, а параметра «А» в режиме «Градуировка» - по раствору фенола массовой концентрации 1 мг/дм^3 (п.8.2.4). Параметр «С» задают равным 1,000.

Для анализаторов модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М» вводят в память значения С0 = 0,000; С1 = 1,000. Значение параметра «J0» устанавливают по дистиллированной воде, а параметра «J1» - по раствору фенола массовой концентрации 1 мг/дм^3 (п.8.2.4). При этом значения параметров «С2» - «С6» и «J2» - «J6» должны быть равны нулю.

Определяют массовую концентрацию фенола в контрольном растворе в режиме «Измерение». Если измеренное значение превышает 0,02 мг/дм^3, то растворитель необходимо подвергнуть очистке.

С этой целью в делительной воронке вместимостью 1000 см^3 встряхивают 700 - 750 см^3 растворителя с 50 см^3 раствора гидро-

ксида натрия по п.8.2.2 в течение 3 мин. Контролируют pH нижнего слоя при помощи универсальной индикаторной бумаги. Если реакция среды сильно щелочная (pH > 10), то растворитель промывают дистиллированной водой порциями по 50 $см^3$ до достижения нейтральной реакции промывных вод.

Затем растворитель сушат над безводным хлористым кальцием и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 124 - 126°С.

Аналогичным образом можно регенерировать собираемые остатки бутилацетата.

Примечание. Если после обработки бутилацетата раствором щелочи нижний слой имеет более низкое значение pH (pH ≤ 10), то обработку раствором гидроксида натрия повторяют до достижения сильно щелочной реакции нижнего слоя в результате обработки.

8.4 Приготовление градуировочных растворов

В делительную воронку вместимостью 50 $см^3$ помещают 10 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 10 $см^3$ бутилацетата и проводят экстракцию в течение 30 с. Водный (нижний) слой отбрасывают, а к органическому слою пипеткой добавляют 10 $см^3$ раствора гидроксида натрия по п.8.2.8 и проводят реэкстракцию в течение 30 с. Нижний слой помещают в сухой стаканчик вместимостью 25 - 50 $см^3$ и добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п.8.2.5, перемешивая и контролируя pH раствора при помощи универсального индикатора. Требуемое значение pH 3 - 6 (раствор № 1). Одновременно готовят аналогичным образом градуировочный раствор, используя для этого вместо дистиллированной воды 10 $см^3$ раствора фенола по п.8.2.4 массовой концентрации 1 $мг/дм^3$ (раствор № 2).

8.5 Градуировка анализатора жидкости «Флюорат-02»

Градуировку осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции растворов № 1 и № 2, приготовленных по п.8.4.

Для модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3»

Установку режима «Фон» производят при помощи раствора № 1, а установление параметра «А» в режиме «Градуировка» (нажатием клавиши «Г») - при помощи раствора № 2. Параметр «С» задается равным 1,000. Допускается вводить известное значение множителя «А» с клавиатуры.

Для модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М»

Входят в меню «Градуировка», устанавливают С0=0 и С1=1,000. Значение параметра «J0» устанавливают по раствору № 1, а «J1» - по раствору № 2. При этом значения параметров «С2» - «С6» и «J2» - «J6» должны быть равны нулю.

8.6 Проверка качества построения и контроль стабильности градуировочной характеристики

Проверку качества построения градуировочной характеристики проводят непосредственно после установления градуировочной зависимости по п.8.5. Проверка состоит в измерении массовой концентрации фенола в одной или нескольких смесях (табл.2) в режиме «Измерение». Приготовление образца для измерений проводится по п.8.4, исходя из 10 см^3 смеси.

Измеряют массовую концентрацию фенола в подготовленном образце для проверки в режиме «Измерение» и сравнивают с действительным значением массовой концентрации фенола в смеси. Качество построения градуировочной характеристики признается удовлетворительным, если отклонение измеренного значения массовой концентрации фенола от действительного значения не превышает (по абсолютной величине) 10 % в диапазоне свыше 0,1 до 1,0 мг/дм^3 (включительно), а в диапазоне от 0,025 мг/дм^3 до 0,1 мг/дм^3 (включительно) 20 %.

При использовании анализаторов модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М», имеющих энергонезависимую память, периодически проводят контроль стабильности градуировочной характеристики. Для этого приготавливают образцы для контроля аналогично проверке качества построения градуировочной характеристи-

ки и измеряют массовую концентрацию фенола в режиме «Измерение» с использованием градуировочной характеристики, заложенной в память анализатора.

Таблица 2

Смеси для контроля градуировочной характеристики анализатора

№ смеси	Компоненты	Объем, $см^3$	Массовая концентрация фенола, $мг/дм^3$
1	Раствор фенола по п.8.2.4		1,0
2	Раствор фенола по п.8.2.4 Вода п.8.2.1	50 до 100	0,5
3	Раствор фенола по п.8.2.4 Вода п.8.2.1	20 до 100	0,2
4	Раствор фенола по п.8.2.4 Вода п.8.2.1	10 до 100	0,1
5	Смесь № 2 Вода п.8.2.1	5 до 50	0,05
6	Смесь № 2 Вода п.8.2.1	5 до 100	0,025

Градуировка признается стабильной, если отклонение измеренного значения массовой концентрации фенола от действительного значения не превышает (по абсолютной величине) 10 % в диапазоне свыше 0,1 до 1,0 $мг/дм^3$ (включительно), а в диапазоне от 0,025 $мг/дм^3$ до 0,1 $мг/дм^3$ (включительно) 20 %. В этом случае она может быть использована для проведения дальнейших измерений. В противном случае градуировку анализатора проводят заново.

Периодичность контроля стабильности градуировочной характеристики регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории. Настоятельно рекомендуется проведение контроля стабильности после смены реактивов. Лаборатория вправе устанавливать собст-

венные нормативы контроля, которые, однако, не должны превышать значений, приведенных выше.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Метод А - измерение массовой концентрации общих фенолов

9.1.1 Дозирование пробы

Для выполнения анализа отбирают аликвотную порцию воды, объем которой регулируют в зависимости от предполагаемого значения массовой концентрации согласно рекомендациям табл.3.

Отбор проб для анализа производится мерным цилиндром (100 и 250 $см^3$) или пипеткой (10 $см^3$). При ожидаемой массовой концентрации фенолов выше 1 $мг/дм^3$ пробу разбавляют до значения массовой концентрации фенола от 0,1 до 1,0 $мг/дм^3$. Коэффициент разбавления (Q) равен соотношению объемов мерной колбы, в которой производится разбавление, и аликвотной порции пробы. Одновременно анализируют две аликвотные порции воды.

Таблица 3

Рекомендуемые объемы проб воды, экстрагента и реэкстрагента в зависимости от предполагаемой концентрации фенолов

Диапазон значений массовой концентрации фенола, $мг/дм^3$	Объем пробы, $см^3$	Объем экстрагента, $см^3$	Объем реэкстрагента, $см^3$	*N*
От 0,0005 до 0,01 вкл.	250	25	5	50
Свыше 0,01 до 0,1 вкл.	100	10	10	10
Свыше 0,1 до 1,0 вкл.	10	10	10	1

Примечание. Степень концентрирования N равна отношению объемов пробы и реэкстрагента

Допускается изменять соотношения объемов проб, экстрагента и реэкстрагента и, как следствие - степень концентрирования *N* по сравнению с рекомендуемыми значениями, указанными в таблице 3 при условии обязательности проведения оперативного контро-

ля процедуры измерений на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры (п.13).

9.1.2 Устранение мешающего влияния нефтепродуктов

Отмеренную аликвотную порцию пробы помещают в делительную воронку (вместимость воронки должна превосходить суммарный объем пробы и экстрагента в 1,5 - 2 раза), добавляют раствор гидроксида натрия по п.8.2.2 из расчета 5 $см^3$ на 1 $дм^3$ пробы, приливают гексан и экстрагируют нефтепродукты в течение 1 мин. После разделения гексановый (верхний) слой отбрасывают, а нижний вновь обрабатывают гексаном. Объем гексана при каждой обработке составляет 10 – 25 $см^3$.

Примечание. После добавления раствора гидроксида натрия необходимо проверить pH смеси. Среда должна быть сильно щелочной (pH > 10). В противном случае добавляют дополнительное количество раствора гидроксида натрия до достижения указанных значений pH

9.1.3 Экстракция фенолов из воды

После удаления нефтепродуктов к пробе добавляют раствор соляной кислоты по п.8.2.5 до достижения значения pH 3 - 6 (контроль по универсальному индикатору). Затем к водному слою приливают бутилацетат. Объем экстрагента указан в табл.3. Проводят экстракцию в течение 30 с. После отстаивания и разделения нижний (водный) слой отбрасывают, а к верхнему (органическому) добавляют 5 или 10 $см^3$ реэкстрагента - раствора гидроксида натрия по п 8.2.8 (объем приведен в табл.3) и проводят реэкстракцию в течение 30 с. Нижний (водный) слой помещают в сухой стаканчик вместимостью 25 - 50 $см^3$ и добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п.8.2.5 Перемешивают и контролируют pH раствора после добавления каждой капли при помощи универсального индикатора. Требуемое значение pH 3 - 6. Обработанная таким способом проба готова к проведению измерений по п.9.1.4.

9.1.4 Измерение массовой концентрации фенолов

Измеряют не менее двух раз массовую концентрацию фенолов в полученном растворе в режиме «Измерение» и находят среднее арифметическое. Полученные значения записывают в журнал.

9.1.5 Приготовление холостой пробы

Холостую пробу необходимо готовить только при работе с пробами в диапазоне массовых концентраций 0,0005 - 0,01 мг/дм^3. В качестве холостой пробы используют 10 см^3 дистиллированной воды, которая применялась для приготовления растворов для градуировки анализатора; объемы органического растворителя и гидроксида натрия совпадают с объемами, использованными при анализе проб. Проводят все операции по п.п.9.1.2 - 9.1.4 аналогично анализируемой пробе. Полученные значения записывают в журнал.

9.2 Метод Б - Измерение массовой концентрации летучих фенолов

Отбирают аликвотную порцию анализируемой пробы в соответствии с рекомендациями табл.3, подкисляют ее до pH 1 - 2 раствором фосфорной кислоты по п.8.2.7, добавляют 5 см^3 раствора сернокислой меди (п.8.2.6) и осуществляют перегонку[1]. В приемник следует внести 5 см^3 раствора гидроксида натрия по п.8.2.2 и погрузить в него конец аллонжа. Отгоняют не менее 80% объема взятой пробы. Отгон переносят в делительную воронку и дважды обрабатывают 10 - 25 см^3 гексана в течение 1 мин. Гексан отбрасывают, а в водном слое определяют фенолы по п.9.1.3 - 9.1.4.

При ожидаемой массовой концентрации фенолов выше 1 мг/дм^3 пробу перед перегонкой разбавляют дистиллированной водой до значений массовой концентрации фенола от 0,1 до 1,0 мг/дм^3.

При анализе проб в диапазоне массовой концентрации 0,0005 - 0,01 мг/дм^3 проводят анализ холостой пробы, для чего в делительную воронку помещают 10 см^3 дистиллированной воды и проводят с ней все операции, предусмотренные пп.9.1.2 - 9.1.4. Объемы бутилацетата и раствора для реэкстракции соответствуют указанным в табл.3.

Допускается изменять соотношения объемов проб, экстраген-

[1] Если пробу консервировали согласно п.7, то растворы фосфорной кислоты и сернокислой меди не добавляют, если pH пробы менее двух. В противном случае добавляют раствор фосфорной кислоты по п.8.2.7 до достижения значения pH 1 – 2.

та и реэкстрагента и, как следствие - степень концентрирования N по сравнению с рекомендуемыми значениями, указанными в таблице 3 при условии обязательности проведения оперативного контроля процедуры измерений на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры (п.13).

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию фенолов в пробе воды вычисляют по формуле:

$$X = (C_{изм} - C_{хол}) \cdot Q / N, \qquad (1)$$

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

$C_{изм}$ - измеренная массовая концентрация фенолов в растворе, полученном из анализируемой пробы, мг/дм^3;

$C_{хол}$ - измеренная массовая концентрация фенолов в растворе, полученном из холостой пробы, мг/дм^3;

N - степень концентрирования (табл.4);

Q - коэффициент разбавления пробы; если пробу не разбавляют, то $Q = 1$.

Если холостую пробу не готовят, то полагают $C_{хол} = 0$.

За результат измерения массовой концентрации фенолов в пробе принимают среднее арифметическое значение результатов $n = 2$ параллельных определений, для которых выполняется условие:

$$X_{max} - X_{min} \le 0{,}01 \cdot \bar{X} \cdot r, \qquad (2)$$

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

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

$\bar{X}$ - среднее арифметическое результатов параллельных определений, мг/дм^3;

r - значение предела повторяемости (табл.4), %.

При невыполнении условия (2) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Таблица 4

Значения пределов повторяемости для доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
Питьевые воды	
от 0,0005 до 0,005 вкл.	36
свыше 0,005 до 0,05 вкл.	22
свыше 0,05 до 25,0 вкл.	14
Природные и сточные воды	
от 0,0005 до 0,001 вкл.	48
свыше 0,001 до 0,01 вкл.	36
свыше 0,01 до 1,0 вкл.	28
свыше 1,0 до 25,0 вкл.	20

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения ($\bar{X}$) в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $\bar{X} \pm \Delta$, мг/дм^3, P = 0,95, где Δ - показатель точности методики:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100}, \qquad (3)$$

Значение δ приведено в таблице 1.

Допускается результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде $\bar{X} \pm \Delta_л$, мг/дм^3, P = 0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где $\pm \Delta_л$ - значение показателя точности измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание. При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- *число результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений;*
- *способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана).*

12 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

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

$$\bar{X}_{max} - \bar{X}_{min} \le 0{,}01 \cdot \bar{X}_{ср} \cdot R \qquad (4)$$

где $\bar{X}_{max}$ - больший результат измерений, мг/дм^3;

$\bar{X}_{min}$ - меньший результат измерений, мг/дм^3;

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

R - значение предела воспроизводимости (табл.5), %.

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.

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 среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности.

Таблица 5

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, %
Питьевые воды	
от 0,0005 до 0,005 вкл.	56
свыше 0,005 до 0,05 вкл.	31
свыше 0,05 до 25,0 вкл.	22
Природные и сточные воды	
от 0,0005 до 0,001 вкл.	70
свыше 0,001 до 0,01 вкл.	56
свыше 0,01 до 1,0 вкл.	42
свыше 1,0 до 25,0 вкл.	31

Оперативный контроль процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля $K_д$. Образцами для контроля являются рабочие пробы природных, сточных и питьевых вод. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | \bar{X}' - \bar{X} - C_д |, \qquad (5)$$

где $\bar{X}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации фенолов в рабочей пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (п.10), мг/дм^3;

$\bar{X}'$ - результат контрольного измерения массовой концентрации фенолов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (п.10), мг/дм^3;

$C_д$ - величина добавки фенолов, мг/дм^3.

Величина добавки должна составлять от 50 до 150 % от содержания фенолов в исходной пробе. Объем добавки не должен превышать 5 % объема пробы. Если содержание фенолов в исходной пробе меньше нижней границы диапазона измерений, то величина добавки должна в 2 – 3 раза превышать нижнюю границу диапазона измерений.

Величину добавки ($C_д$, мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$C_д = \frac{C_o \cdot V_o}{V}, \qquad (6)$$

где C_o - массовая концентрация фенолов в стандартном образце (аттестованной смеси), использованном для внесения добавки, мг/дм^3;

V_o - объем стандартного образца (аттестованной смеси), внесенного в качестве добавки, см^3;

V - объем пробы, см^3.

Норматив контроля $K_д$ рассчитывают по формуле

$$K_д = \sqrt{\left(\Delta_{л,\bar{X}}\right)^2 + \left(\Delta_{л,\bar{X}'}\right)^2} \qquad (7)$$

где $\Delta_{л,\bar{X}}$ и $\Delta_{л,\bar{X}'}$ - показатели точности результатов измерений (границы абсолютной погрешности измерений для вероятности P = 0,95), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие содержанию фенолов в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм^3.

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

$$\Delta_{л,\bar{X}} = 0{,}01 \cdot \delta_{л,\bar{X}} \cdot \bar{X};\ \Delta_{л,\bar{X}'} = 0{,}01 \cdot \delta_{л,\bar{X}'} \cdot \bar{X}' \qquad (8)$$

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия.

$$K_к \le K_д, \qquad (9)$$

Если неравенство (9) 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 стабильности 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 (3)), 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 фенолов необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды, руководствуясь следующими правилами.

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

А.2. Посуда предварительно отмывается 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. После промывания посуды дистиллированной водой (не менее 5 раз) ее окончательно споласкивают бидистиллированной водой (2-3 раза).

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 фенолов.

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

0525

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 224.01.04.029/2006

Методика выполнения измерений массовой концентрации фенолов в пробах вод
наименование измеряемой величины, объекта
флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»,
и метода измерений
разработанная ООО «ЛЮМЭКС» (г. Санкт-Петербург)
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ
и регламентированная в ПНДФ 14.1:2:4.182-02,
обозначение и наименование документа

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений
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.

диапазон измерений, характеристики погрешности измерений (неопределенность измерений) и (или) характеристики составляющих погрешности (при необходимости – нормативы контроля)

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам.директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав.лабораторией

Дата выдачи:

Срок действия: 01.03.2006 г.

01.03.2011 г.

Россия, 620000 г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
тел. (343) 350-26-18, факс. (343) 350-20-39 E-mail: uniim@uniim.ru

Приложение к свидетельству № 224.01.04.029/2006
об аттестации методики выполнения измерений
массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в пробах питьевых, природных и 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), $\pm \delta_c$,%	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0 95), $\pm \delta$,%
Питьевые воды				
От 0.0005 до 0.005 вкл.	13	20	30	50
Св. 0.005 до 0.05 вкл.	8	11	12	25
Св. 0 05 до 25 вкл.	5	8	6	17
Природные и сточные воды				
От 0.0005 до 0.001 вкл	17	25	33	60
Св 0.001 до 0.01 вкл.	13	20	30	50
Св. 0.01 до 1 вкл.	10	15	18	35
Св. 1 до 25 вкл.	7	11	12	25

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Питьевые воды		
От 0.0005 до 0.005 вкл	36	56
Св. 0.005 до 0 05 вкл.	22	31
Св. 0.05 до 25 вкл.	14	22
Природные и сточные воды		
От 0.0005 до 0.001 вкл	48	70
Св. 0 001 до 0 01 вкл.	36	56
Св. 0.01 до 1 вкл.	28	42
Св. 1 до 25 вкл	20	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.

ией 224 В.И. Панева
ФГУП «УНИИМ»

gost.e-ecolog.ru