Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение концентраций фенолов и хлорпроизводных в воде

Методические указания
МУК 4.1.667—97

Издание официальное

Минздрав России
Москва•1997

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение концентраций фенолов и хлорпроизводных в воде

Методические указания
МУК 4.1.667—97

ББК 51.21
Х94

Х94 **Хромато-масс-спектрометрическое** определение концентраций фенолов и хлорпроизводных в воде: Методические указания.—М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997.— 34 с.

ISBN 5—7508—0125—X

1. Разработаны Всероссийским центром медицины катастроф Минздрава России (к. х. н. А. С. Московкин, к. х. н. Г. А. Газиев).

2. Утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 19 июня 1997 года.

3. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 5—7508—0125—X

© Информационно-издательский центр Минздрава России

Содержание

1. Назначение и область применения 4
2. Нормы погрешности измерений 5
3. Физико-химические свойства и гигиенические нормативы измеряемых веществ 5
4. Метод измерений 5
5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы 7
6. Требования безопасности 9
7. Требования к квалификации операторов 9
8. Условия отбора проб воды 9
9. Условия измерений 10
10. Подготовка к выполнению измерений и проведение измерений 10
11. Обработка результатов измерений 19
12. Контроль погрешности измерений 21
Приложение. Расчет погрешности количественных измерений содержания замещенных фенолов в водных растворах 22

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
19 июня 1997 г.
МУК 4.1.667—97
Дата введения – с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение концентраций фенолов и хлорпроизводных в воде

Методические указания МУК 4.1.667—97

1. Назначение и область применения

Настоящие методические указания устанавливают хромато-масс-спектрометрическую методику количественного химического анализа проб питьевой и поверхностной (источниках питьевой) воды для определения в них фенола, 2-хлорфенола, 4-хлорфенола в диапазоне концентраций от 0,0005 до 0,1 мг/дм^3, 2,4-дихлорфенола, 2,6-дихлорфенола, 2,4,5-трихлорфенола, 2,3,4,5-тетрахлорфенола – от 0,001 до 0,1 мг/дм^3, о-крезола, п-крезола, 2,4,6-трихлорфенола – от 0,002 до 0,2 мг/дм^3, п-нитрофенола – от 0,01 до 0,2 мг/дм^3, пирокатехина, резорцина – от 0,05 до 1,0 мг/дм^3, гваякола, 2,6-ксиленола – от 0,1 до 1,0 мг/дм^3.

Определению каждого из соединений в указанном диапазоне концентраций не мешает присутствие других замещенных фенолов.

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

Методические указания могут быть использованы для определения замещенных фенолов в воде в условиях чрезвычайных и поелеаварийных ситуаций.

2. Нормы погрешности измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений фенола и хлорированных фенолов при доверительной вероятности 0,95 с погрешностью, не превышающей 25 %, гваякола и 2,4,5-трихлорфенола 28 %.

3. Физико-химические свойства и гигиенические нормативы измеряемых веществ

Сведения о физико-химических свойствах замещенных фенолов и гигиенические нормативы приведены в табл. 1.

4. Метод измерений

4.1. Измеренный объем пробы воды 1,0 дм^3 трижды экстрагируют хлористым метиленом при pH ≤ 2, используя делительную воронку. Экстракт хлористого метилена высушивают, концентрируют и анализируют методом хромато-масс-спектрометрии.

Нижний предел обнаружения измеряемых веществ – 0,001 мкг, гваякола, 2,6-ксиленола, пирокатехина, резорцина – 0,025 мкг.

Продолжительность проведения анализа составляет 50 мин.

4.2. Качественную идентификацию соединений осуществляют, основываясь на временах удерживания и относительной интенсивности одного основного и двух подтверждающих ионов (m/z). Количественное определение идентифицированного соединения выполняют методом "внешнего стандарта" по фенолу, относительно которого предварительно определяют градуировочный поправочный коэффициент (F), показывающий во сколько раз отклик масс-спектрометрического детектора (площадь хроматографического пика, соответствующая выбранным для данного конкретного соединения ионам m/z) на единицу содержания вещества отличается от отклика масс-спектрометрического детектора на единицу содержания фенола.

4.3. Мешающие факторы могут быть связаны с загрязнением растворителей, реагентов, стекла, металлических предметов, что ведет к появлению посторонних пиков и/или возрастанию линии фона на профиле полного ионного тока. Все эти материалы должны быть свободными от данных проявлений в условиях анализа холостых проб.

Таблица 1

Свойства веществ и их гигиенические нормативы

Вещество	Формула	Мол. масса	$T_{кип}$, °С	Плотность, г/см³	Растворимость, (г/см³)			ПДК, г/см³	Класс опасности
					вода	этанол	эфир		
Фенол	C_6H_6O	94	181,8	1,0576	67	х. р.	х. р.	0,001	4
2–Хлорфенол	C_6H_5OCl	128	175	1,235	28,5	р.	р.	0,001	4
о–Крезол (2–метилфенол)	C_7H_8O	108	190,9	1,0465	30	х. р.	х. р.	0,05	2
п–Крезол (4–метилфенол)	C_7H_8O	108	202,5	1,0347	24	р.	р.	0,04	2
Гваякол(2–метоксифенол)	$C_7H_8O_2$	124	205	1,1287	16	р.	р.	–	–
2,6-Ксиленол (2,6–диметилфенол)	$C_8H_{10}O$	122	212	1,076		р.	х. р.	0,25	4
2,4–Дихлорфенол	$C_6H_4OCl_2$	162	209		4,6	р.	р.	0,002	4
4–Хлорфенол	C_6H_5OCl	128	220	1,265	27,1	х. р.	х. р.	0,001	4
2,6–Дихлорфенол	$C_6H_4OCl_2$	162	218			х. р.	х. р.	–	–
Пирокатехин (1,2–диоксибензол)	$C_6H_6O_2$	110	245,9	1,1493	450	х. р.	р.	0,1	4
Резорцин (1,3–диоксибензол)	$C_6H_6O_2$	110	280,8	1,285	2290	2430	х. р.	0,1	4
2,4,6–Трихлорфенол	$C_6H_3OCl_3$	196	246		0,8	р.	р.	0,004	4
2,4,5–Трихлорфенол	$C_6H_3OCl_3$	196	248					–	–
п–Нитрофенол (4–нитрофенол)	$C_6H_5NO_3$	139	279	1,479	16	1895	1190	0,02	2
2,3,4,5–Тетрахлорфенол	$C_6H_2OCl_4$	230						–	–

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

5.1. Средства измерений

Хромато-масс-спектрометр MAT-90 фирмы "Finnigan MAT" (США, ФРГ), состоящий из:	
• масс-спектрометра высокого разрешения с двойной фокусировкой MAT-90;	
• газового хроматографа Varian 3400, оснащенного кварцевой капиллярной хроматографической колонкой DB-5 фирмы J&W Scientific (США) длиной 30 см и внутренним диаметром 0,25 мм с нанесенной жидкой 5 %-ой фенил- и 95 %-ой метилсиликоновой фазой и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм или ей аналогичной;	
• компьютера Micro VIP 2, соединенного с принтером Printronix MVP.	
Микрошприцы для хроматографии 701N фирмы "Hamilton" вместимостью 0,001 и 0,01 см^3 или аналогичные	
Весы аналитические лабораторные типа ВЛА-200 или аналогичные	ГОСТ 24104—80Е
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Цилиндры мерные типа 2-100, 2-1000	ГОСТ 1770—74Е
Пипетки стеклянные вместимостью 0,1, 1,0, 2,0 и 10 см^3 1-го или 2-го класса точности	ГОСТ 29169—91
Колбы мерные 2-10-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770—74Е
Стандартные образцы состава замещенных фенолов с погрешностью аттестации ± 2 %, АОЗТ "ЭКРОС"	
Стандартные образцы состава хлорированных фенолов в метаноле с концентрацией 0,5 мг/см^3 и погрешностью аттестации не более ± 1 %, АОЗТ "ЭКРОС"	

Стандартные образцы состава хлорированных фенолов в ацетонитриле с концентрацией 0,4 мг/см³ и погрешностью аттестации не более ± 2 %, НПО "МС-АНАЛИТИКА"

5.2. Вспомогательные устройства

Контейнеры для отбора проб – емкости из темного стекла, объемом 1 дм³, снабженные завинчивающейся крышкой с тефлоновой прокладкой. В случае отсутствия темной посуды образец следует защитить от света. Контейнер должен быть чистым, его нужно прополоскать ацетоном или хлористым метиленом и высушить перед использованием.

Воронки делительные ВД 3-1000 или аналогичные	ГОСТ 9613—75
Колбы круглодонные К-1-100-29/32 ТХС	ГОСТ 25336—82
Колбы выпаривательные КнКШ-100 и КнКШ-10	ГОСТ 10394—72
Баня водяная	ТУ 61—423—72
Секундомер СДС пр. 1-2-000	ГОСТ 5072—79
Термометр ТЛ-4 4-Б 2 или ТЛ-2 1-Б 2	ГОСТ 215—73
Электроплитка	ГОСТ 14919—83
Шкаф сушильный электрический 2И-151	

5.3. Материалы и реактивы

Кислота серная концентрированная марки ч.	ГОСТ 4204—77
Натрий сернокислый безводный марки х. ч.	ГОСТ 4166—76
Калий двухромовокислый марки х. ч.	ГОСТ 4220—75
Вода дистиллированная	ГОСТ 2709—72
Ацетон марки ч. д. а.	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил марки х. ч. для хроматографии	ТУ 6—09—4326—76
Метанол для хроматографии марки ос. ч.	ТУ 6—09—2192—85
Хлористый метилен марки для спектроскопии	ГОСТ 9968—86
Гелий газообразный очищенный марки А	ТУ 51—940—60
Поверхностно-активное вещество ОП-7 или аналогичное	ГОСТ 8433—81
Универсальная индикаторная бумага фирмы "Лахема" (Чехия) или аналогичная	

6. Требования безопасности

6.1. При выполнении измерений концентрации хлорированных фенолов с использованием хромато-масс-спектрометра следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации хромато-масс-спектрометра.

6.2. При работе с реактивами следует соблюдать необходимые меры безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.1.005—88 и ГОСТу 12.1.007—76.

6.3. Метанол – сильный, преимущественно нервный и сосудистый яд. В организм человека может поступать через дыхательные пути, неповрежденную кожу. Метанол относится к 3-му классу опасности ($ПДК_{р.з.}$ = 5 мг/м^3). При работе с этим растворителем следует соблюдать меры безопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.005—88 и ГОСТом 12.1.007—76.

6.4. Хлористый метилен является слабым наркотиком, вызывающим поражение внутренних органов, обладает раздражающим действием. Хлористый метилен относится к 3-му классу опасности ($ПДК_{р.з}$ = 50 мг/м^3) и при работе с этим растворителем следует соблюдать меры безопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.007—76.

7. Требования к квалификации операторов

7.1. К обработке проб воды допускают лиц, имеющих квалификацию инженера- или техника-химика и опыт работы в химической лаборатории.

7.2. К выполнению измерений и обработке их результатов на хромато-масс-спектрометре допускают лиц, имеющих квалификационную группу по работе на установках с высоким напряжением не ниже четвертой, прошедших соответствующий курс обучения и знающих устройство и правила эксплуатации прибора.

8. Условия отбора проб воды

8.1. Отбор проб воды объемом не менее 1,0 дм^3 осуществляют в соответствии с ГОСТом 17.1.505—85 в химически чистые емкости из темного стекла с притертыми крышками, предварительно промытые дистиллированной водой и высушенные в сушильном шкафу при температуре 150 °С. До экстракции пробы воды следует хранить в холодном месте при температуре 4 °С.

8.2. Для получения одного результата измерения отбирают две одинаковые пробы воды.

8.3. Срок хранения отобранных проб воды – не более 7 суток.

9. Условия измерений

9.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу, согласно ГОСТу 15150—69, осуществляют в следующих условиях:

- температура окружающего воздуха – (20 ± 10 °С);
- относительная влажность – не более 80 % при температуре 25 °С;
- атмосферное давление – 630—800 мм рт. ст.

9.2. Выполнение измерений на хромато-масс-спектрометре проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору и настоящими методическими указаниями.

10. Подготовка к выполнению измерений и проведение измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовку стеклянной посуды, приготовление градуировочных растворов, подготовку хромато-масс-спектрометра к работе, подготовку хроматографической колонки и установление градуировочных характеристик.

10.1. Подготовка посуды

Посуда, используемая для анализа, тщательно моется с поверхностно-активным моющим средством. После этого посуда замачивается на 3—4 часа в свежеприготовленном 3 %-ном растворе двухромовокислого калия в серной кислоте (0,5 г двухромовокислого калия на 100 см³ концентрированной серной кислоты) и отмывается в проточной водопроводной воде с последующим ополаскиванием дистиллированной водой. После высушивания в сушильном шкафу при температуре 150 °С отверстия в посуде закрывают притертыми крышками.

10.2. Приготовление 50 %-го (объемная доля) раствора серной кислоты

В мерный стакан или мензурку объемом не менее 200 см³ помещают 50 см³ дистиллированной воды и медленно порциями при перемешивании добавляют 50 см³ концентрированной серной кислоты. После остывания приготовленный раствор осторожно переливают в мерную колбу объемом 100 см³.

10.3. Приготовление исходных растворов замещенных фенолов

В качестве исходных растворов фенола и его хлорпроизводных используют стандартные растворы фенолов в метаноле с концентрацией 0,5 мг/см³ и растворы хлорированных фенолов в ацетонитриле с концентрацией 0,4 мг/см³. Срок хранения стандартных растворов – 6 месяцев.

При отсутствии стандартных растворов определяемых в воде компонентов, исходные растворы готовят из чистых веществ с массовой долей основного компонента не менее 98 %.

Для приготовления исходного раствора с концентрацией вещества 0,5 мг/см³ взвешивают на аналитических весах с погрешностью не более 0,2 мг по 50 мг замещенных фенолов и помещают в мерную колбу объемом 100 см³. Растворяют в подходящем растворителе (метаноле, ацетонитриле), доводя объем раствора до метки при температуре 20 °С. Срок хранения исходных растворов – 1 месяц.

10.4. Приготовление градуировочных растворов

Для получения градуировочных растворов исходный раствор фенола в метаноле с концентрацией 0,5 мг/см³ разбавляют метанолом в мерных колбах в 2,5, 5, 10, 50 и 500 раз.

Для получения градуировочного раствора фенола в метаноле № 1 пипеткой объемом 0,1 см³ отбирают 0,1 см³ исходного раствора фенола в метаноле с концентрацией 0,5 мг/см³ и помещают в мерную колбу объемом 50 см³. Добавляют метанол до метки.

Для получения градуировочного раствора фенола в метаноле № 2 пипеткой объемом 1,0 см³ отбирают 1,0 см³ исходного раствора фенола в метаноле с концентрацией 0,5 мг/см³ и помещают в мерную колбу объемом 50 см³. Добавляют метанол до метки.

Для получения градуировочного раствора фенола в метаноле № 3 пипеткой объемом 1,0 см³ отбирают 1,0 см³ исходного раствора фенола в метаноле с концентрацией 0,5 мг/см³ и помещают в мерную колбу объемом 10 см³. Добавляют метанол до метки.

Для получения градуировочного раствора фенола в метаноле № 4 пипеткой объемом 2,0 см³ отбирают 2,0 см³ исходного раствора фенола в метаноле с концентрацией 0,5 мг/см³ и помещают в мерную колбу объемом 10 см³. Добавляют метанол до метки.

Для получения градуировочного раствора фенола в метаноле № 5 пипеткой объемом 2,0 см³ дважды отбирают по 2,0 см³ исходного раствора фенола в метаноле с концентрацией 0,5 мг/см³ и помещают в мерную колбу объемом 10 см³. Добавляют метанол до метки.

Характеристики градуированных растворов фенола в метаноле № 1—5 приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики градуировочных растворов фенола в метаноле

№ раствора	Концентрация исходного раствора, мг/ см³	Объем пипетки, см³	Объем колбы, см³	Концентрация фенола в градуировочном растворе, мг/м³	Погрешность приготовления раствора, %
1	0.5	0.1	50	0,001	1,8
2	0.5	1,0	50	0,01	1,8
3	0.5	1,0	10	0,05	1,6
4	0.5	2,0	10	0.1	1.8
5	0.5	2,0	10	0.2	2,1

Все колбы с исходным и градуировочными растворами оборачивают в темную бумагу и хранят в холодильнике при температуре 4 °С. Характеристики градуировочных растворов остаются постоянными в течение одного месяца.

10.5. Подготовка прибора к выполнению измерений

Включают хромато-масс-спектрометр МАТ-90 и компьютер Micro VIP 2 в соответствии с техническим описанием и руководством по эксплуатации прибора. Прибор выходит на нормальный режим работы через 24 часа.

Газохроматографическую колонку хроматографа Varian 3400 кондиционируют при температуре 150 °С в течение 12 часов с предварительным медленным нагревом от температуры 50 °С со скоростью 1 °С/мин.

10.6. Условия хроматографирования и записи масс-спектров

Разделение замещенных фенолов на газовом хроматографе проводят в следующем режиме программирования температуры колонки: 50 °С – 1 мин, в интервале 50—250 °С со скоростью 10 °С/мин, 250 °С – 10 мин; температура инжектора 200 °С; без деления потока с последующей продувкой растворителя; расход газа-носителя (гелия) – 1 мл/мин.

Масс-спектры электронного удара органических соединений получают при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре ионизационной камеры 200 °С. Диапазон сканирования масс 35—250 m/z, скорость сканирования 1,0 сек/декада. Идентификацию индивидуальных соединений осуществляют при помощи библиотечного поиска в библиотеке NBS компьютера масс-спектрометра и по временам удерживания.

Хроматографические и масс-спектрометрические характеристики фенола и его производных приведены в табл. 3.

Таблица 3

Хроматографические и масс-спектрометрические характеристики определяемых веществ

№ пп	Вещество	Время удерживания. мин: сек	Характеристические массы. m/z	
			Основной ион	Подтверждающие ионы
1	Фенол	6 : 42 ±0 : 02	94	65,66
2	2-Хлорфенол	6 : 49 ±0 : 02	128	64.130
3	о-Крезол	7 : 53 ±0 : 01	108	77.107
4	п-Крезол	8 : 14 ±0 : 01	108	77,107
5	Гваякол	8 : 26 ±0 : 01	124	81,109
6	2.6-Ксиленол	8 : 44 ±0 : 02	122	107.121
7	2,4-Дихлорфенол	9 : 53 ±0 : 03	162	98.164
8	4-Хлорфенол	10 : 18 ±0 : 02	128	65,130
9	2,6-Дихлорфенол	10 : 23 ±0 : 02	162	98,164
10	Пирокатехин	10 : 39 ±0 : 03	110	64,81
11	Резорцин	12 : 02 ±0 : 03	110	64.81
12	2.4.6-Трихлорфенол	12 : 46 ±0 : 01	196	198,200
13	2.4.5-Трихлорфенол	12 : 53 ±0 : 01	196	198.200
14	п-Нитрофенол	15 : 35 ±0 : 05	139	65,109
15	2.3.4.5-Тетрахлорфенол	15 : 28 ±0 : 01	232	230.234

10.7. Установление градуировочной характеристики и градуировочных поправочных коэффициентов

Для установления градуировочной характеристики используют не менее 5-ти серий градуировочных растворов фенола в метаноле, один из которых должен иметь концентрацию, близкую к нижней границе диапазона измеряемого содержания.

Каждую серию растворов анализируют не менее 6-ти раз в условиях хромато-масс-спектрометрического определения, как описано в п. 10.6.

На каждой масс-фрагментограмме по основному и двум подтверждающим ионам измеряют площадь пика в условных единицах и полученные значения заносят в табл. 4. По средним значениям из не менее, чем 6-ти измерений устанавливают градуировочную харак-

теристику зависимости площади хроматографического пика (усл. ед.) от содержания введенного в хроматограф фенола (мг/см³).

Аналогично получают градуировочные характеристики по стандартным растворам замещенных фенолов в метаноле (ацетонитриле). На масс-фрагментограммах по основному и двум подтверждающим ионам для каждого вещества измеряют площадь пика (в условных единицах), при соотношении сигнал/шум не менее 10 : 1 и результаты заносят в табл. 4.

Таблица 4

Результаты градуировки прибора

№ градуировочного раствора	№ анализа	Содержание введенного вещества, мг/см³	Площадь хроматографического пика Q, усл. ед.	Градуировочный поправочный коэффициент F
1	1	C_{11}	Q_{11}	F_{11}
...	...	...	...	...
...	k	C_{1k}	Q_{1k}	F_{1k}
...	1	C_{n1}	Q_{n1}	F_{n1}
...	...	...	...	...
n	k	C_{nk}	Q_{nk}	F_{nk}

Для каждого определяемого вещества обрабатывают полученные данные следующим образом:

• рассчитывают значение i-го градуировочного поправочного коэффициента:

$$F_i = \frac{Q_\phi \times C_i}{Q_i \times C_\phi}, \text{ где} \qquad (1)$$

Q_i – площадь пика характеристических ионов определяемого вещества на i-ой масс-фрагментограмме, усл. ед.;

Q_ϕ – площадь пика характеристических ионов фенола на i-ой масс-фрагментограмме, усл. ед.;

C_i – концентрация определяемого вещества, мг/см³;

C_ϕ - концентрация фенола, мг/см³;

• рассчитывают среднее значение градуировочного поправочного коэффициента:

$$\overline{F_n} = \frac{1}{k}\sum_{i=1}^{k} F_i, \text{ где} \qquad (2)$$

k – число результатов измерения для данного компонента.

• рассчитывают значение относительного среднего квадратического отклонения градуировочного поправочного коэффициента результата измерения S_F, % для каждого компонента:

$$S_F = 100 \times \sqrt{\left[\frac{1}{k} \times (k-1)\right] \sum_{i=1}^{k} \left(F_i - \overline{F_n}\right)^2} \; / \overline{F_n}, \; \% \qquad (3)$$

Если выполняются условия:

$$S_F \le 1/6 \times \theta_0, \qquad (4)$$

то случайной погрешностью по сравнению со систематическими пренебрегают и принимают, что границы доверительной вероятности равны θ_0. Если данные условия не выполняются, то градуировку проводят снова. Расчеты значений градуировочных коэффициентов F_n, относительных погрешностей результатов измерений θ_0 и средних квадратических отклонений результатов измерений S_F, представленных в табл. 5, приведены в приложении к методическим указаниям.

Таблица 5

Градуировочные поправочные коэффициенты, относительные погрешности и средние квадратические отклонения результатов измерений содержания фенолов и их хлорпроизводных

Вещество	Градуировочный поправочный коэффициент, $\overline{F_n}$	Относительная погрешность θ_0, % (с вероятностью 0,95)	Среднее квадратическое отклонение S_F, %
Фенол	1.0	25	2.9
2-Хлорфенол	2,5	17	1,4
о-Крезол	5.4	19	2,3
п-Крезол	5.1	20	2.4
Гваякол	11,7	28	3,1
2,6-Ксиленол	12,6	17	1.9
2.4-Дихлорфенол	3,6	15	1,0
4-Хлорфенол	2.1	21	2,6
2,6-Дихлорфенол	3.6	17	2.0
Пирокатехин	5,0	20	2,4
Резорцин	5.4	19	2,3
2.4,6-Трихлорфенол	5,2	20	2,1
2.4,5-Трихлорфенол	4.4	26	3,2
п-Нитрофенол	28,5	21	2.6
2.3,4.5-Тетрахлорфенол	5,3	21	2.3

10.8. Установление коэффициентов экстракции

Степень извлечения и коэффициенты экстракции замещенных фенолов устанавливают на градуировочных растворах веществ в воде.

Градуировочные растворы фенола, 2-хлорфенола, 4-хлорфенола готовят в мерных колбах вместимостью 1 дм³. Для этого в каждую колбу вносят 0,001, 0,01 и 0,1 см³ исходных растворов фенола, 2-хлорфенола, 4-хлорфенола с концентрацией 0,5 мг/см³, доводят объем дистиллированной водой до метки.

Градуировочные растворы 2,4-дихлорфенола, 2,6-дихлорфенола, 2,4,5-трихлорфенола, 2,3,4,5-тетрахлорфенола готовят в мерных колбах вместимостью 1 дм³. Для этого в каждую колбу вносят 0,002, 0,01 и 0,2 см³ исходных растворов 2,4-дихлорфенола, 2,6-дихлорфенола, 2,4,5-трихлорфенола, 2,3,4,5-тетрахлорфенола с концентрацией 0,5 мг/см³, доводят объем дистиллированной водой до метки.

Градуировочные растворы о-крезола, п-крезола, 2,4,6-трихлорфенола готовят в мерных колбах вместимостью 1 дм³. Для этого в каждую колбу вносят 0,004, 0,1 и 0,4 см³ исходных растворов о-крезола, п-крезола, 2,4,6-трихлорфенола с концентрацией 0,5 мг/см³, доводят объем дистиллированной водой до метки.

Градуировочные растворы п-нитрофенола готовят в мерных колбах вместимостью 1 дм³. Для этого в каждую колбу вносят 0,02, 0,1 и 1,0 см³ исходного раствора п-нитрофенола с концентрацией 0,5 мг/см³, доводят объем дистиллированной водой до метки.

Градуировочные растворы пирокатехина, резорцина готовят в мерных колбах вместимостью 1 дм³. Для этого в каждую колбу вносят 0,1, 1,0 и 2,0 см³ исходных растворов пирокатехина резорцина с концентрацией 0,5 мг/см³, доводят объем дистиллированной водой до метки.

Градуировочные растворы гваякола, 2,6-ксиленола готовят в мерных колбах вместимостью 1 дм³. Для этого в каждую колбу вносят 0,2, 1,0 и 2,0 см³ исходных растворов гваякола, 2,6-ксиленола с концентрацией 0,5 мг/см³, доводят объем дистиллированной водой до метки.

Градуировочные растворы подвергают экстракции и анализу, как описано в п. 10.9 и рассчитывают содержание извлеченных из воды веществ, как описано в п. 11.

Рассчитывают степень извлечения веществ из воды по формуле:

$$Z = \frac{C_i \times 100}{C_{ср.}}, \ \% \qquad (5)$$

и коэффициент экстракции по формуле:

$$K_{эi} = C_{ср.} / C_i, \text{ где} \qquad (6)$$

C_i – концентрация вещества в экстракте, мг/ дм³;

$C_{ср.}$ – концентрация вещества в градуировочном растворе, мг/ дм³.

Вычисляют среднее значение коэффициента экстракции для каждого вещества по формуле:

$$K_э = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^{k} k_{эi} \qquad (7)$$

Степень извлечения Z и коэффициенты экстракции $K_э$ веществ из воды приведены в табл. 6.

Таблица 6

Степень извлечения и коэффициенты экстракции веществ

Вещество	Степень извлечения. %	Коэффициент экстракции
Фенол	80	1,25
2-Хлорфенол	98	1,02
о-Крезол	64	1,57
п-Крезол	59	1,70
Гваякол	62	1,62
2.6-Ксиленол	65	1,54
2.4-Дихлорфенол	83	1,21
4-Хлорфенол	88	1,14
2,6-Дихлорфенол	86	1,16
Пирокатехин	54	1.86
Резорцин	55	1,81
2,4,6-Трихлорфенол	68	1,48
2,4,5-Трихлорфенол	89	1,12
п-Нитрофенол	59	1,73
2,3,4,5-Тетрахлорфенол	94	1,06

10.9. Выполнение измерений

10.9.1. Экстракция проб воды в делительной воронке.

Емкость с пробой воды вскрывают, объем воды (1,0 дм³) замеряют с помощью мерного цилиндра вместимостью 1 дм³ и переливают в делительную воронку вместимостью 1 дм³, снабженную тефлоновым или хорошо притертым и смазанным только водой стеклянным краном. Добавляют пипеткой объемом 1 см³ 50 %-ный раствор серной кислоты до значения pH в пробе воды ≤ 2. Значение pH устанавливают с помощью универсальной индикаторной бумаги.

В емкость из-под воды приливают замеренные цилиндром (100 см³) 20 см³ хлористого метилена, герметично закрывают и встряхивают в течение 30 секунд для промывки внутренней поверхности емкости. После этого данную порцию растворителя переносят в делительную воронку, в которой находится анализируемая проба воды. Экстракцию пробы воды проводят, встряхивая делительную воронку в течение 2 минут, периодически сбрасывая избыточное давление. После расслоения органической и водной фаз экстракт отделяют от воды и переносят в круглодонную колбу объемом 100 см³. Пробу воды последовательно экстрагируют еще два раза порциями по 20 см³ хлористого метилена как описано выше. Объединенные экстракты (60 см³) высушивают от воды, пропуская их через сухую пипетку вместимостью 10 см³, заполненную 10 г сернокислого натрия, и собирают в выпаривательной колбе объемом 100 см³. Для количественного переноса круглодонную колбу и пипетку, заполненную сернокислым натрием; промывают 10 см³ хлористого метилена, которые затем добавляют к экстракту в выпаривательной колбе.

В выпаривательную колбу помещают одну или две чистых "кипелки" и экстракт (70 см³) осторожно упаривают на водяной бане при температуре 60—65 °С до объема 5—8 см³ и переносят в выпаривательную колбу объемом 10 см³. Перенесенный экстракт упаривают дальше досуха. К сухому остатку пипеткой объемом 0,1 см³ добавляют 0,2 см³ (дважды по 0,1 см³) хлористого метилена и этот раствор подвергают хромато-масс-спектрометрическому анализу.

Экстрагирование проб воды и упаривание растворов проводят непосредственно перед хромато-масс-спектрометрическим измерением.

10.9.2. Анализ экстрактов методом хромато-масс-спектрометрии.

Вводят в инжектор хроматографа 0,001 см³ упаренного экстракта и осуществляют разделение смеси в условиях, указанных в п. 10.6.

Записывают хроматограммы в виде файлов данных. Для основного и двух подтверждающих ионов, выбранных из табл. 3, получают масс-фрагментограмму каждого из веществ.

Проводят качественную идентификацию по следующим критериям:

- характеристические ионы для каждого измеряемого компонента должны давать максимальное значение в любом выбранном скане;
- время удерживания не должно отличаться более чем на 20 секунд от времени удерживания стандартного соединения;
- относительная интенсивность пиков трех характеристических ионов в масс-фрагментограмме не должна отличаться более чем на 20 % от относительной интенсивности этих пиков в справочном масс-спектре. Справочный масс-спектр может быть либо библиотечным, либо получен при анализе на хромато-масс-спектрометре градуировочного раствора индивидуального соединения.

На каждой масс-фрагментограмме измеряют площадь пика 3-х характеристических ионов (усл. ед.) для каждого анализируемого вещества. Результаты измерений заносят в табл. 7 и обрабатывают в соответствии с п. 11.

Таблица 7

Результаты измерения содержания веществ в пробе воды

№ пробы (параллельного определения)	Площадь характеристических ионов определяемого вещества Q_i, усл. ед.	Градуировочный поправочный коэффициент F_i	Содержание вещества в пробе, мг/дм³
1	Q_{i1}	$\overline{F_n}$	C_{i1}
2	Q_{i2}	$\overline{F_n}$	C_{i2}

11. Обработка результатов измерений

11.1. Вычисляют концентрацию определяемого вещества в каждой из 2-х проб по формуле:

$$C_i = \frac{\overline{F_n} \times C_\phi \times V_o \times K_э}{V_в}, \text{ мг/дм}^3, \text{ где} \qquad (8)$$

$\overline{F_n}$ – градуировочный поправочный коэффициент определяемого замещенного фенола;

C_ϕ - концентрация фенола, определяемая по градуировочной характеристике, мг/ см³;

V_o – объем раствора экстракта, см^3;
$V_в$ – объем пробы воды, дм^3;
$K_э$ – коэффициент экстракции вещества, (табл. 6).

11.2. Вычисляют среднее значение концентрации определяемого вещества:

$$\overline{C} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{2} C_i \qquad (9)$$

11.3. Рассчитывают разницу между результатами двух параллельных измерений:

$$d = C_1 - C_2 \qquad (10)$$

Полученное значение не должно превышать значения относительной погрешности Q_0 для определяемого вещества (табл. 5).

11.4. Оформление результатов измерения

Оформление результатов измерения содержания замещенных фенолов в воде осуществляют в виде протокола, утверждаемого юридическим лицом, подпись которого заверяется печатью.

ПРОТОКОЛ №
количественного химического анализа

1. Место проведения анализа _____
2. Юридический адрес лаборатории _____
3. Шифр пробы _____
4. Место отбора пробы _____
5. Дата проведения анализа _____

Результаты количественного химического анализа

Определяемый компонент	Концентрация, мг/ дм^3	Погрешность измерения

Научный руководитель / /
Ответственный за проведение анализа / /

Погрешность измерения может быть выражена либо в процентах, либо в мг/ дм^3 при доверительной вероятности 0,95.

12. Контроль погрешности измерений

12.1. Перед обработкой любых результатов необходимо проанализировать "холостую пробу" дистиллированной воды по п. 10.8, чтобы убедиться в отсутствии помех и загрязнений от аналитической системы, стеклянного оборудования и реагентов. При выявлении загрязнений обнаруживают их источник, постадийно анализируя все реактивы. Анализ "холостой пробы" проводят также при использовании новой партии реактивов.

12.2. При выполнении каждого анализа проб воды проводят оперативный контроль погрешности измерений по п. 11.3.

12.3. Проводят контроль аттестованных растворов определяемых компонентов. Рассчитывают среднее значение результатов измерений n-го компонента в аттестованном растворе:

$$C_n = 1/k \left(\sum_{i=1}^{k} C_{ni} \right), \text{ где}$$

C_{ni} – результат измерения концентрации n-го компонента в i-ой пробе аттестованного раствора, мг/дм^3.

Полученное значение должно удовлетворять условию:

$$C_н < C_n < C_в, \text{ где}$$

$C_н$ и $C_в$ – нижнее и верхнее значение концентрации для каждого компонента и каждого аттестованного раствора.

Рассчитывают среднее квадратическое отклонение результатов измерения:

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^{k} (C_{ni} - C_n)^2 / k(k-1)}$$

и относительное отклонение

$$S_{отн} = \frac{S}{C_n} \times 100\%$$

Сравнивают полученные значения отклонений результатов измерений с предельно допустимым. Если выполняется условие $S_{отн.} \le \theta_0$, то воспроизводимость измерения является удовлетворительной. Если для какого-либо компонента данное условие не выполняется, то выясняют причину и повторяют измерения.

Приложение

Расчет погрешности количественных измерений содержания замещенных фенолов в водных растворах

1. Расчет погрешности количественных измерений содержания фенола

1.1. Погрешность чистоты реактивов.

Погрешность чистоты реактивов, определяемая квалификацией реактивов, для фенола из набора стандартных образцов АОЗТ "ЭКРОС" $\theta_1 = 1$ %, для метанола, квалификации для хроматографии марки "ос. ч" согласно ТУ 6—09—2192—85 $\theta_2 = 1$ %.

1.2. Погрешность измерения объемов.

Погрешность измерения объемов растворов определяется погрешностью химической посуды, пипеток, шприцев. Погрешность измерения объема раствора пипеткой вместимостью 0,1 см³ (2-го класса) согласно ГОСТу 29169—91 равна половине цены деления ± 0,0005 см³ и для измерения растворов объемом 0,1 см³ равна:

$$\theta_3 = \frac{0{,}0005 \times 100}{0{,}1} = 0{,}5\ \%$$

Погрешность измерения раствора пипеткой вместимостью 1,0 см³ (2-го класса) согласно ГОСТу 29169 --91 равна половине цены деления ± 0,005 см³ и для измерения растворов объемом 1,0 см³ равна:

$$\theta_4 = \frac{0{,}005 \times 100}{1.0} = 0{,}5\ \%$$

Погрешность измерения раствора пипеткой вместимостью 2,0 см³ (2-го класса) согласно ГОСТу 29169—91 равна половине цены деления ± 0,02 см³ и для измерения растворов объемом 2,0 см³ равна:

$$\theta_5 = \frac{0{,}02 \times 100}{2{,}0} = 1{,}0\ \%.$$

Погрешность измерения объема раствора в мерной колбе θ_6 вместимостью 10 см³ (2-го класса) с погрешностью ± 0,06 см³ согласно ГОСТу 1770—74Е равна:

$$\theta_6 = \frac{0{,}06 \times 100}{10} = 0{,}6\%$$

Погрешность измерения объема раствора в мерной колбе θ_7 вместимостью 50 см³ (2-го класса) с погрешностью ± 0,5 см³ согласно ГОСТу 1770—74Е равна:

$$\theta_7 = \frac{0,5 \times 100}{50} = 1,0\ \%$$

1.3. Погрешность приготовления градуировочных растворов фенола в метаноле.

Погрешность приготовления градуировочных растворов вычисляется по формуле

$$\theta_{пр} = \sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2 + n \times \theta_3^2 + m \times \theta_4^2 + p \times \theta_5^2 + q \times \theta_6^2 + r \times \theta_7^2}\ ,$$ где

n, m, p, q, r – соответствующее число операций.

Погрешность приготовления градуировочных растворов фенола в метаноле с концентрацией 0,001 мг/см³ составляет:

$$\theta_{пр1} = \sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2 + n \times \theta_3^2 + r \times \theta_7^2} = \sqrt{1^2 + 1^2 + 1 \times 0,5^2 + 1 \times 1^2} = 1,8\ \%$$

с концентрацией 0,01 мг/см³:

$$\theta_{пр2} = \sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2 + m \times \theta_4^2 + r \times \theta_7^2} = \sqrt{1^2 + 1^2 + 1 \times 0,5^2 + 1 \times 1^2} = 1,8\ \%$$

с концентрацией 0,05 мг/см³:

$$\theta_{пр3} = \sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2 + m \times \theta_4^2 + q \times \theta_6^2} = \sqrt{1^2 + 1^2 + 1 \times 0,5^2 + 1 \times 0,6^2} = 1,6\ \%$$

с концентрацией 0,1 мг/см³:

$$\theta_{пр4} = \sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2 + p \times \theta_5^2 + q \times \theta_6^2} = \sqrt{1^2 + 1^2 + 1 \times 1^2 + 1 \times 0,6^2} = 1,8\ \%$$

с концентрацией 0,2 мг/см³:

$$\theta_{пр5} = \sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2 + p \times \theta_5^2 + q \times \theta_6^2} = \sqrt{1^2 + 1^2 + 2 \times 1^2 + 1 \times 0,6^2} = 2,1\ \%$$

1.4. Погрешность измерений концентраций растворов фенола в метаноле с помощью градуировочной характеристики.

Погрешность $\theta_{шпр}$ измерения объема вводимой в хроматограф пробы шприцем фирмы "Hamilton" вместимостью 0,001 см³ равна половине цены деления ± 0,00001 см³ и для измерения объема раствора 0,001 см³ равна:

$$\theta_{шпр} = \frac{0,00001 \times 100}{0,001} = 1\ \%$$

Погрешность построения градуировочной характеристики растворов фенола в метаноле θ_g:

Таблица

№ измерения k	Аналитический сигнал I_i, усл. ед.	$\Delta I = I_i - \bar{I}$ усл. ед.	Δm_m, соответствующая ΔI_m, нг	$\frac{\Delta m_m \times 100}{\bar{m}_i}$, %
Концентрация градуировочного раствора C_i = 0.001 мг/ см³ Масса введенной в хроматограф пробы $\bar{m}_i$ = 0.001 мкг = 1 нг				
1	$0.95 \cdot 10^6$	-0.05×10^6		
2	1.02×10^6	0.02×10^6		
3	0.97×10^6	-0.03×10^6	0.13	$\frac{0.13 \times 100}{1} = 13\ \%$
4	0.98×10^6	-0.02×10^6		
5	1.13×10^6	0.13×10^6		
6	0.94×10^6	-0.06×10^6		
	$\bar{I} = 1.00 \times 10^6$	$\Delta I_m = 0.13 \times 10^6$		
Концентрация градуировочного раствора C_i = 0.01 мг/см³ Масса введенной в хроматограф пробы $\bar{m}_i$ = 0.01 мкг = 10 нг				
1	4.37×10^6	-0.04×10^6		
2	4.42×10^6	0.01×10^6		
3	4.38×10^6	-0.03×10^6	0.16	$\frac{0.16 \times 100}{10} = 1.6\ \%$
4	4.44×10^6	0.03×10^6		
5	4.39×10^6	-0.02×10^6		
6	4.48×10^6	0.07×10^6		
	$\bar{I} = 4.41 \times 10^6$	$\Delta I_m = 0.07 \times 10^6$		
Концентрация градуировочного раствора C_i = 0.05 мг/см³ Масса введенной в хроматограф пробы $\bar{m}_i$ = 0.05 мкг = 50 нг				
1	24.76×10^6	-0.34×10^6		
2	22.68×10^6	-2.42×10^6		
3	27.03×10^6	1.93×10^6	4.8	$\frac{4.8 \times 100}{50} = 9.6\ \%$
4	25.15×10^6	0.05×10^6		
5	26.04×10^6	0.94×10^6		
6	24.98×10^6	-0.12×10^6		
	$\bar{I} = 25.10 \times 10^6$	$\Delta I_m = 2.42 \times 10^6$		

Продолжение таблицы

№ измерения k	Аналитический сигнал I_i, усл. ед.	$\Delta I = I_i - \overline{I}$, усл. ед.	Δm_m, соответствующая ΔI_m, нг	$\frac{\Delta m_m \times 100}{\overline{m}_i}$, %
Концентрация градуировочного раствора C_i = 0,1 мг/см³ Масса введенной в хроматограф пробы $\overline{m}_i$ = 0.1 мкг = 100 нг				
1	50,61 × 10⁶	2.02 × 10⁶	5.8	$\frac{5.8 \times 100}{100} = 5.8$ %
2	45,75 × 10⁶	– 2.84 × 10⁶		
3	47,66 × 10⁶	– 0.93 × 10⁶		
4	48.61 × 10⁶	0.02 × 10⁶		
5	50.41 × 10⁶	1,82 × 10⁶		
6	48,47 × 10⁶	– 0,12 × 10⁶		
	$\overline{I}$ = 48,59 × 10⁶	ΔI_m = 2,84 × 10⁶		
Концентрация градуировочного раствора C_i = 0,2 мг/ см³ Масса введенной в хроматограф пробы $\overline{m}_i$ = 0.2 мкг = 200 нг				
1	242 × 10⁶	–	6.6	$\frac{6.6 \times 100}{200} = 3{,}3$ %
2	244 × 10⁶	2 × 10⁶		
3	250 × 10⁶	8 × 10⁶		
4	242 × 10⁶	–		
5	238 × 10⁶	– 4 × 10⁶		
6	248 × 10⁶	6 × 10⁶		
7	236 × 10⁶	– 6 × 10⁶		
8	245 × 10⁶	3 × 10⁶		
	$\overline{I}$ = 242,10 × 10⁶	ΔI_m = 8 × 10⁶		

Из погрешностей всего интервала концентраций выбираем максимальное значение, которое принимаем за погрешность градуировочной характеристики θ_g = 13 %.

Погрешность измерений концентраций растворов фенола в метаноле с помощью градуировочной характеристики $\theta_{гр}$ равна:

$$\theta_{гр} = \sqrt{\theta_{изм}^2 + \theta_g^2} = \sqrt{1^2 + 13^2} = 13\,\%$$

1.5. Погрешность извлечения фенола из водного раствора.

Для вычисления степени извлечения фенола из водного раствора методом экстракции в 1,0 дм³ воды добавляют 0,1, 0,01 и 0,001 см³ раствора фенола в метаноле с концентрацией 500 мкг/см³. Приготовленные водные растворы экстрагируют 3 порциями по 20 см³ хлористого метилена, экстракт отделяют от водной фазы и упаривают до объема 0,2 см³ на водяной бане. Проводят хромато-масс-спектрометрический анализ упаренного раствора фенола в рабочих условиях определения пробы и по градуировочной характеристике рассчитывают количество извлеченного из воды фенола.

Таблица

№ измерения k	Аналитический сигнал I_i, усл. ед.	$\Delta I = I_i - \overline{I}$, усл. ед.	Δm_m, соответствующая ΔI_m, нг	$\frac{\Delta m \times 100}{\overline{m}_i}$, %
Количество введенного в хроматограф фенола m_i = 0,1 мкг = 100 нг				
1	39.78×10^6	-1.47×10^6		
2	43.10×10^6	1.85×10^6	3.8	$\frac{3,8 \times 100}{84.9} = 4.5$ %
3	41.17×10^6	-0.08×10^6		
4	40.95×10^6	-0.30×10^6		
	$\overline{I} = 41.25 \times 10^6$ $\overline{m}_i$ = 84.9 нг	$\Delta I_m = 1.85 \times 10^6$		
Степень извлечения: $\frac{\overline{m}_i \times 100}{m_i} = \frac{84.9 \times 100}{100} = 85$ %				
Количество введенного в хроматограф фенола m_i = 0,01 мкг = 10 нг				
1	3.11×10^6	-0.41×10^6		
2	3.33×10^6	-0.19×10^6	1.2	$\frac{1.2 \times 100}{8.0} = 14$ %
3	4.05×10^6	0.53×10^6		
4	3.59×10^6	0.07×10^6		
	$\overline{I} = 3.52 \times 10^6$ $\overline{m}_i$ = 8.0 нг	$\Delta I_m = 0.53 \times 10^6$		
Степень извлечения: $\frac{\overline{m}_i \times 100}{m_i} = \frac{8,0 \times 100}{10} = 80$ %				

Продолжение таблицы

№ измерения k,	Аналитический сигнал I_i, усл. ед.	$\Delta I = I_i - \bar{I}$, усл. ед.	Δm_m, соответствующая ΔI_m, нг	$\frac{\Delta m \times 100}{\bar{m}_i}$, %
Количество введенного в хроматограф фенола m_i = 0.001 мкг = 1 нг				
1	0.95×10^6	0.15×10^6	0,15	$\frac{0,15 \times 100}{0.80} = 19$ %
2	$0,75 \times 10^6$	-0.05×10^6		
3	0.78×0^6	-0.02×10^6		
4	0.72×10^6	0.08×10^6		
	$\bar{I} = 0.80 \times 10^6$ $\bar{m}_i = 0,8$ нг	$\Delta I_m = 0.15 \times 10^6$		
Степень извлечения: $\frac{\bar{m}_i \times 100}{m_i} = \frac{0,8 \times 100}{1} = 80$ %				

Максимальная погрешность при экстракции фенола $\theta_э$ составляет 19 %.

1.6. Систематическая погрешность измерения концентраций фенола определяется по формуле:

$$\theta_{изм} = \sqrt{\theta_{пр}^2 + \theta_{гр}^2 + \theta_э^2} = \sqrt{1,8^2 + 13^2 + 19^2} = 23\ \%$$

1.7. Границы суммы неисключенных систематических погрешностей измерения концентраций фенола θ_o рассчитывают по формуле:

$$\theta_o = K \times \sqrt{\theta_{изм}^2}, \text{ где}$$

K – коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью, равный 1,1 при доверительной вероятности 0,95.

$$\theta_o = 1,1 \times \sqrt{23^2} = 25\ \%$$

1.8. Среднюю квадратическую погрешность результатов измерений содержания фенола S определяют по формуле:

$$S = \sqrt{\{1/(k-1)\}\sum_{i=1}^{k}(m_i - m)^2}$$

Рассчитывают относительную среднюю квадратическую погрешность результатов измерений содержания фенола S_F по формуле:

$$S_F = \frac{S \times 100}{\sqrt{k} \times m}$$

Таблица

№ измерения k	Масса m_i, нг	Среднее арифметическое m	$m_i - m$	$(m_i - m)^2$	S	S_r, %
1	0.95	1.00	– 0.05	0,0025	0.070	2.9
2	1.02		0.02	0,0004		
3	0.97		– 0.03	0.0009		
4	0.98		– 0.02	0.0004		
5	1.13		0,13	0.0169		
6	0.94		– 0.06	0.0036		
				$\sum_{i=1}^{k}(m_i - m)^2 =$ = 0.0247		
1	9.91	10.0	– 0,09	0.0081	0.095	0.39
2	10.02		0,02	0,0004		
3	9.93		– 0.07	0.0049		
4	10.06		0.06	0.0036		
5	9.95		– 0,05	0,0025		
6	10.16		0.16	0.0256		
				0.0451		
1	49.3	50.0	– 0,7	0,49	2.88	2.4
2	45.2		– 4,8	23,0		
3	53,8		3,8	14. 4		
4	50.0		–	–		
5	51.9		1.9	3.61		
6	49.8		– 02	0.04		
				41.54		
1	104	100	4	16	3.79	1.5
2	94		– 6	36		
3	98		– 2	4		
4	100		–	–		
5	104		4	16		
6	100		–	–		
				72		
1	200	201	– 1	1	4.19	0,79
2	202		2	4		
3	207		7	49		
4	200		– 1	1		
5	197		– 4	16		
6	205		4	16		
7	195		– 6	36		
8	202		1	1		
				123		

Максимальная относительная квадратическая погрешность результатов измерений концентраций фенола составляет 2,9 %.

2. Расчет погрешности количественных измерений содержания замещенных фенолов

2.1. Погрешность чистоты реактивов.

Погрешность чистоты реактивов замещенных фенолов θ_1 определяется квалификацией реактивов из наборов стандартных образцов АОЗТ "ЭКРОС" и НПО "МС-АНАЛИТИКА".

2.2. Погрешность измерений концентраций с помощью градуировочной характеристики.

Погрешность измерений концентраций замещенных фенолов с помощью градуировочной характеристики, установленной для фенола $\theta_2 = 13\ \%$.

2.3. Погрешность измерения объемов.

Погрешность измерения объема вводимой в хроматограф пробы с помощью шприца фирмы "Hamilton" θ_3 составляет 1 %.

2.4. Погрешность определения поправочного градуировочного коэффициента.

Погрешность определения поправочного градуировочного коэффициента θ_4 рассчитывают по формуле:

$$\theta_4 = \frac{(F_i - \overline{F}_n)\times 100}{\overline{F}_n} = \frac{\Delta F \times 100}{\overline{F}_n}, \text{ где}$$

F_i – значение i-го поправочного градуировочного коэффициента, определяемого по формуле:

$$F_i = \frac{Q_\phi \times m_i}{Q_i \times m_\phi}, \text{ где}$$

Q_i – площадь пиков характеристических ионов определяемого соединения на i-й масс-фрагментограмме, усл. ед.;

Q_ϕ – площадь пиков характеристических ионов фенола на масс-фрагментограмме, равная 2,42 10 усл. ед.;

m_i и m_ϕ – массы определяемого соединения и фенола, вводимые в хроматограф, равные 200 нг;

F_n – среднее значение поправочного коэффициента, которое рассчитывают по формуле:

$$\overline{F}_n = \frac{1}{k}\sum_{i=1}^{k} F_i$$

2.5. Погрешность измерений концентраций замещенных фенолов.

Погрешность измерений концентраций замещенных фенолов $\theta_{изм}$ определяют по формуле:

$$\theta_{изм} = \sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2 + \theta_4^2}$$

2.6. Границы суммы неисключенных систематических погрешностей измерений концентраций θ_o рассчитывают по формуле:

$$\theta_o = K \times \sqrt{\theta_{изм}^2} = 1{,}1 \times \sqrt{\theta_{изм}^2}\text{, где}$$

K – коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью, равный 1,1 при доверительной вероятности 0,95.

2.7. Среднюю квадратическую погрешность результатов измерений S определяют по формуле:

$$S = \sqrt{\{1/(k-1)\}\sum_{i=1}^{k}(F_i - \overline{F_n})^2}$$

2.8. Относительную среднюю квадратическую погрешность результатов измерений S_F рассчитывают по формуле:

$$S_F = \frac{S \times 100}{\sqrt{k} \times \overline{F_n}}$$

Результаты расчетов погрешностей приведены в таблице.

Таблица

№ измерения. k	Площадь пика Q_i. усл. ед.	Попр. коэфф. F_i	ΔF	θ_i	$\theta_{изм}$	θ_o	S	S_F
1	2	3	4	5	6	7	8	9
2–Хлорфенол (θ_i = 1 %)								
1	106 × 10^6	2,3	– 0.2					
2	100 × 10^6	2,4	– 0,1					
3	95 × 10^6	2,5	–					
4	91 × 10^6	2,6	0,1	8 %	15 %	17 %	0,1	1,4 %
5	98 × 10^6	2,5	–					
6	95 × 10^6	2,5	–					
7	94 × 10^6	2,6	0,1					
8	93 × 10^6	2,6	0,1					
$\overline{F_n}$ = 2.5 ΔF_m = 0.2								

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
о-Крезол (θ_l = 2 %)								
1	41 × 10^6	6,0	0,6					
2	46 × 10^6	5,4	–					
3	45 × 10^6	5,4	–	11 %	17 %	19 %	0,1	2,3 %
4	50 × 10^6	4,8	– 0,6					
5	45 × 10^6	5,4	–					
6	45 × 10^6	5,4	–					
$\overline{F_n}$ = 5,4 $_{\Delta}F_m$ = 0,6								
п-Крезол (θ_l = 2 %)								
1	49 × 10^6	5,1	–					
2	45 × 10^6	5,4	0,3					
3	51 × 10^6	4,8	– 0,3	12 %	18 %	20 %	0,1	2,4 %
4	51 × 10^6	4,8	– 0,3					
5	48 × 10^6	5,1	–					
6	53 × 10^6	4,5	– 0,6					
$\overline{F_n}$ = 5,1 $_{\Delta}F_m$ = 0,6								
Гваякол (θ_l = 2 %)								
1	22 × 10^6	11,1	– 0,6					
2	21 × 10^6	11,7	–					
3	22 × 10^6	10,8	– 0,9	23 %	26 %	28 %	0,3	3,1 %
4	20 × 10^6	12,3	0,6					
5	21 × 10^6	11,4	– 0,3					
6	18 × 10^6	13,2	1,5					
$\overline{F_n}$ = 11,7 $_{\Delta}F_m$ = 1,5								
2,6-Ксиленол (θ_l = 2 %)								
1	20 × 10^6	12,3	– 0,3					
2	19 × 10^6	12,9	0,3					
3	18 × 10^6	13,2	0,6	7,1 %	15 %	17 %	0,2	1,9 %
4	21 × 10^6	11,7	– 0,9					
5	18 × 10^6	13,2	0,6					
6	21 × 10^6	11,7	– 0,9					
$\overline{F_n}$ = 12,6 $_{\Delta}F_m$ = 0,9								

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
2,4-Дихлорфенол (θ_j = 1 %)								
1	64 × 10^6	3,8	0.2					
2	69 × 10^6	3.5	– 0.1					
3	65 × 10^6	3.7	0.1					
4	68 × 10^6	3.6	–	5,6 %	14 %	15 %	0,1	1,0 %
5	67 × 10^6	3,6	–					
6	66 × 10^6	3,7	0.1					
7	70 × 10^6	3,5	– 0.1					
8	68 × 10^6	3,6	–					
$\overline{F_n}$ = 3.6 $_{\Delta}F_m$ = 0.2								
4-Хлорфенол (θ_j = 2 %)								
1	134 × 10^6	1,8	– 0,3					
2	121 × 10^6	2.0	– 0.1					
3	142 × 10^6	1,7	– 0.4					
4	105 × 10^6	2,3	0.2	13 %	19 %	21 %	0,2	2,6 %
5	110 × 10^6	2,2	0,1					
6	105 × 10^6	2,3	0,2					
7	107 × 10^6	2.2	0,1					
8	121 × 10^6	2.0	– 0,1					
$\overline{F_n}$ = 2.1 $_{\Delta}F_m$ = 0.4								
2.6-Дихлорфенол (θ_j = 1 %)								
1	65 × 10^6	3.7	0,1					
2	64 × 10^6	3.8	0.2					
3	68 × 10^6	3.6	-					
4	70 × 10^6	3.5	– 0.1	8,3 %	15 %	17 %	0,2	2,0 %
5	63 × 10^6	3.8	0,2					
6	72 × 10^6	3.4	– 0.2					
7	64 × 10^6	3.8	0.2					
8	74 × 10^6	3.3	– 0.3					
$\overline{F_n}$ = 3.6 $_{\Delta}F_m$ = 0.3								
Пирокатехин (θ_j = 2 %)								
1	53 × 10^6	4.6	– 0.4					
2	51 × 10^6	4.7	– 0.3					

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
3	48 × 10⁶	5,0	–	12 %	18 %	20 %	0,3	2,4 %
4	48 × 10⁶	5,0	–					
5	48 × 10⁶	5,0	–					
6	43 × 10⁶	5,6	0,6					
$\overline{F_n}$ = 5.0 $_{\Delta}F_m$ = 0.6								
Резорцин (θ_1 = 2)								
1	47 × 10⁶	5,2	– 0,2					
2	45 × 10⁶	5,4	–					
3	44 × 10⁶	5,5	0,1	11 %	17 %	19 %	0,3	2,3 %
4	41 × 10⁶	5,9	0,5					
5	47 × 10⁶	5,2	– 0,2					
6	48 × 10⁶	5,0	– 0,4					
$\overline{F_n}$ = 5,4 $_{\Delta}F_m$ = 0.5								
2.4,6-Трихлорфенол (θ_1 = 1 %)								
1	50 × 10⁶	4,8	– 0,4					
2	48 × 10⁶	5,0	– 0.2					
3	45 × 10⁶	5,4	0,2					
4	42 × 10⁶	5,8	0.6	12 %	18 %	20 %	0,3	2.1 %
5	46 × 10⁶	5.3	0,1					
6	45 × 10⁶	5,4	0,2					
7	47 × 10⁶	5.1	– 0,1					
8	48 × 10⁶	5,0	– 0,2					
$\overline{F_n}$ = 5,2 $_{\Delta}F_m$ = 0.6								
2,4.5-Трихлорфенол (θ_1 = 1 %)								
1	46 × 10⁶	5,3	0,9					
2	57 × 10⁶	4,2	– 0,2					
3	57 × 10⁶	4,2	– 0,2					
4	53 × 10⁶	4,6	0,2	20 %	24 %	26 %	0,4	3,2 %
5	62 × 10⁶	3,9	– 0,5					
6	59 × 10⁶	4,1	– 0.3					
7	57 × 10⁶	4,2	– 0,2					
8	54 × 10⁶	4,5	0,1					
$\overline{F_n}$ = 4,4 $_{\Delta}F_m$ = 0.9								

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
п-Нитрофенол (θ_1 = 2 %)								
1	8,3 × 10^6	29,1	0,6					
2	7,7 × 10^6	31.5	3,0					
3	9.0 × 10^6	27.0	– 1.5	13 %	19 %	21 %	0,6	2,6 %
4	9,3 × 10^6	26,7	– 1.8					
5	8,9 × 10^6	27.3	– 1,2					
6	8,3 × 10^6	29.1	0,6					
$\overline{F_n}$ = 28,4 $_{\Delta}F_m$ = 3.0								
2,3,4,5-Тетрахлорфенол (θ_1 = 2 %)								
1	43 × 10^6	5,6	0,3					
2	45 × 10^6	5.4	0,1					
3	49 × 10^6	4,9	– 0,5	13 %	19 %	21 %	0,3	2.3 %
4	46 × 10^6	5,3	–					
5	45 × 10^6	5,4	0,1					
6	44 × 10^6	5,2	– 0,1					
$\overline{F_n}$ = 5,3 $_{\Delta}F_m$ = 0,5								

Хромато-масс-спектрометрическое определение концентраций фенолов и хлорпроизводных в воде

Методические указания
МУК 4.1.667—97

Редакторы Карнаухова А. А., Максакова Е.Н.
Технический редактор Ломалова Е. В.

Подписано в печать 23.10.97

Формат 60x90/16 Печ. л.2,25

Тираж 500 экз. Заказ 102

ЛР № 020877 от 20.05.94 г.
Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
Информационно-издательским центром Минздрава России
125167. Москва. проезд Аэропорта, 11.
Отдел реализации. тел. 198-61-01

gost.e-ecolog.ru