ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А. А. Соловьянов
" 21 " марта 1997 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ (СУММАРНОЙ) ЛЕТУЧИХ ФЕНОЛОВ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД УСКОРЕННЫМ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ БЕЗ ОТГОНКИ

ПНД Ф 14.1:2.104-97

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1997 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них массовой концентрации летучих фенолов в диапазоне от 2 до 25 мкг/дм^3 в пересчете на фенол экстракционно-фотометрическим методом без разбавления и концентрирования пробы.

Если массовая концентрация летучих фенолов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация фенолов соответствовала регламентированному диапазону.

Определению мешают интенсивно окрашенные соединения кислого характера, в частности нафтеновые кислоты при концентрации более 1 мг/дм^3, гуминовые кислоты при концентрации более 2 мг/дм^3, а также активный хлор.

Устранение мешающих влияний осуществляется в соответствии с п. 10.

2. ПРИНЦИП МЕТОДА

Экстракционно-фотометрический метод определения массовой концентрации летучих фенолов основан на экстракции фенолов из воды бутилацетатом, реэкстракции их щелочью и образовании в реэкстракте окрашенных соединений фенолов с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата(III) калия. Полученные соединения вновь экстрагируют бутилацетатом и измеряют оптическую плотность экстракта на спектрофотометре (λ = 470 нм) или фотометре со светофильтром, имеющим максимум пропускания в диапазоне λ = 460 - 490 нм.

3. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости, правильности

Диапазон измерений (в пересчете на фенол), мкг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$, %
Фотометр				
от 2.0 до 5.0 вкл.	41	13	20	7
св. 5.0 до 25.0 вкл.	25	8	12	7
Спектрофотометр				
от 2.0 до 5.0 вкл.	29	9	13	13
св. 5.0 до 25.0 вкл.	17	5	7	10

4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

4.1. Средства измерений

Спектрофотометр или фотометр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны λ = 460 - 490 нм

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 0,1 мг любого типа — ГОСТ 24104-2001

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 10 мг любого типа — ГОСТ 24104-2001

СО с аттестованным содержанием фенола с погрешностью не более 1 % при P = 0.95 (или фенол, п. 4.3)

pH-метр или иономер с погрешностью измерения pH

не более 0,05 единиц pH.	
Термометр с диапазоном 0 – 100°С	ГОСТ 29224
Колбы мерные, наливные	ГОСТ 1770
2-50-2	
2-100-2	
Колбы мерные, наливные	ГОСТ 1770
2-25-2 или	
пробирки градуированные	
П-2-25-14/23 ХС	
Пипетки градуированные	ГОСТ 29227
1(3)-1-2-1	
1(3)-1-2-2	
1(3)-2-2-5	
1(3)-2-2-10	
Пипетка с одной меткой	ГОСТ 29169
2-2-5	
Цилиндры мерные	ГОСТ 1770
1(3)-25	
1(3)-50	
1(3)-100	
1(3)-500	
1(3)-1000	

4.2. Вспомогательные устройства

Плитки электрические с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева	ГОСТ 14919
Шкаф сушильный лабораторный с температурой нагрева до 130°С	
Стаканчики для взвешивания (бюксы)	ГОСТ 25336
СВ-14/18	
Стаканы химические	ГОСТ 25336
В-1-50 ТХС	
В(Н)-1-500 ТХС	
В-1-1000 ТХС	

Воронки делительные ВД-1(3)-50 ХС ВД-1(3)-250 ХС ВД-1(3)-1000 ХС	ГОСТ 25336
Воронки лабораторные В-36-80 ХС В-56-80 ХС	ГОСТ 25336
Колбы конические Кн-2-2000-50 ТС	ГОСТ 25336
Колба для перегонки КП-1-50-19/26 ТХС	ГОСТ 25336
Стеклянные палочки	
Установка из стекла для перегонки растворителей в составе: колба К-1-1000-29/32 ТС, дефлегматор 350-19/26-29-32 ТС, холодильник ХПТ-1-400-14/23 ХС	ГОСТ 25336
Флаконы аптечные с навинчивающимися пробками и полиэтиленовыми вкладышами вместимостью 50см^3	ТУ 64-2-109

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

Допускается использование других, в том числе импортных, средств измерений и вспомогательных устройств с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п.п. 4.1 и 4.2.

4.3. Реактивы и материалы

Фенол кристаллический, очищенный (Приложение А)	ГОСТ 6417
Бутиловый эфир уксусной кислоты (бутилацетат)	ГОСТ 22300
Хлороформ	ГОСТ 20015
Гидроксид натрия	ГОСТ 4328
Хлорид натрия	ГОСТ 4233
Карбонат натрия безводный Na_2CO_3,	ГОСТ 83
или карбонат натрия декагидрат $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	ГОСТ 84
Хлорид аммония	ГОСТ 3773
Аммиак водный, концентрированный	ГОСТ 3760
Гексацианоферрат(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$	ГОСТ 4206
4-Аминоантипирин	ТУ 6-09-3948

Соляная кислота	ГОСТ 3118
Серная кислота	ГОСТ 4204
Сульфат натрия безводный Na_2SO_4	ГОСТ 4166
Тиосульфат натрия, пентагидрат	ГОСТ 27068
Спирт этиловый	ГОСТ 18300
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181
Фильтры обеззоленные «белая лента»	ТУ 6-09-1678
Вата хлопковая	ГОСТ 5556
или вата стеклянная	
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже ч.д.а.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками обеспечивается по ГОСТ 12.1.019.

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.

5.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой экстракционно-фотометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотометра.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±6)°С;
- атмосферное давление (84-106) кПа;

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

8. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

8.1. Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

8.2. Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают насыщенным раствором кальцинированной соды (карбоната натрия), а затем дистиллированной водой. При мытье сильно загрязненной посуды рекомендуется использовать хромовую смесь, после чего тщательно (не менее 20 раз) промывать водопроводной водой и споласкивать дистиллированной водой.

8.3. Пробы воды отбирают в стеклянные бутыли с плотно завинчивающимися пробками вместимостью 1 $дм^3$.

Объем отбираемой пробы должен быть не менее 1 $дм^3$.

8.4. Пробы анализируют не позднее, чем через 4 часа после отбора или в течение суток при условии хранения в холодильнике при $t < 5°С$. Если полный анализ не может быть выполнен в указанное время, следует провести экстракцию пробы бутилацетатом (п. 11), экстракт перенести в аптечный флакон вместимостью 50 $см^3$ с плотным полиэтиленовым вкладышем и завинчивающейся пробкой. Экстракт может храниться в темном прохладном месте в течение 1 месяца.

8.5. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа, предполагаемые загрязнители,
- место, время отбора,
- номер пробы,
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Приготовление растворов и реактивов

9.1.1. Аммонийно-аммиачный буферный раствор с pH 10,0-10,2.

50 г хлорида аммония растворяют в 50 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 350 $см^3$ концентрированного раствора аммиака и проверяют pH раствора pH-метром. Если значение pH раствора отличается от величины 10,0-10,2, необходимо добавить раствор аммиака (при $pH < 10$), либо хлорид аммония или соляную кислоту (при $pH > 10,2$). На следующий день необходимо опять провести контроль pH и при необходимости довести его до нужной величины. Контроль следует осуществлять каждые 7 дней. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде до 4 мес.

9.1.2. Раствор 4-аминоантипирина, 2 %.

1,0 г 4-аминоантипирина растворяют в 50 $см^3$ дистиллированной воды, фильтруют и переносят в посуду из темного стекла. Раствор хранят в холодильнике в течение 7 дней, при комнатной температуре в темном месте не более 3 дней. Для выполнения определений пригоден раствор, имеющий бледно-желтую окраску. При появлении темно-желтой или бурой окраски следует приготовить свежий раствор реактива, либо взять другой 4-аминоантипирин.

9.1.3. Раствор гексацианоферрата(III) калия, 8%.

4 г $K_3[Fe(CN)_6]$ растворяют в 50 $см^3$ дистиллированной воды, фильтруют, переносят в склянку из темного стекла. Раствор хранят в холодильнике в течение 7 дней, при комнатной температуре в темном месте не более 3 дней.

9.1.4. Раствор соляной кислоты, 1:1.

К 250 $см^3$ дистиллированной воды приливают 250 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой посуде в течение 6 мес.

9.1.5. Раствор серной кислоты, 1:1.

К 100 $см^3$ дистиллированной воды, помещенной в термостойкий химический стакан, при непрерывном перемешивании приливают 100 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают и переносят в толстостенную склянку. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке в течение 1 года.

9.1.6. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/$дм^3$.

40 г NaOH растворяют в 1 $дм^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в течение 3 мес.

9.1.7. Раствор гидроксида натрия, 5 моль/$дм^3$.

100 г NaOH растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в течение 3 мес.

9.1.8. Раствор карбоната натрия, 0,1 моль/$дм^3$.

10,6 г Na_2CO_3·или 28,6 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ растворяют в 1 $дм^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в течение 6 мес.

9.1.9. Раствор тиосульфата натрия, 0,1 моль/$дм^3$.

2,5 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в темной склянке не более 3 мес.

9.2. Приготовление градуировочного раствора

Градуировочный раствор, аттестованный по процедуре приготовления, готовят из стандартного образца (СО) или кристаллического фенола.

При использовании СО производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению. Массовая концентрация фенола в градуировочном растворе должна составлять 5,00 мкг/см^3. Хранят раствор в холодильнике не более 3 суток.

Приготовление градуировочного раствора из кристаллического фенола выполняют в соответствии с Приложением Б.

9.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовыми концентрациями фенола 0 - 25,0 мкг/дм^3. Условия проведения анализа должны соответствовать п. 7.

Состав и количество образцов для градуировки для построения градуировочного графика приведены в табл. 2.

Для всех градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 3 % относительно приписанного значения массовой концентрации фенола.

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки при определении летучих фенолов

N п/п	Концентрация фенола, мкг/дм^3	Объем градуировочного раствора, см^3	Объем дистиллированной воды, см^3
1	0,0	0,00	500
2	2,0	0,20	500
3	5,0	0,50	500
4	10,0	1,00	500
5	15,0	1,50	500
6	20,0	2,00	500
7	25,0	2,50	500

При построении градуировочного графика в делительные воронки вместимостью 1000 см^3 помещают с помощью мерного цилиндра 800 см^3 свежепрокипяченной и быстро охлажденной дистиллированной воды и приливают градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 см^3 аликвотные части градуировочного раствора фенола в соответствии с табл. 2.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации согласно п. 11.

Оптическую плотность проб с добавками градуировочного раствора фенола и без него измеряют по отношению к бутилацетату. Каждую пробу

фотометрируют 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

Усредненную оптическую плотность холостого опыта (проба, не содержащая фенола) вычитают из усредненной оптической плотности проб с добавками фенола.

Градуировочный график строят в координатах: массовая концентрация фенола, мкг/дм^3, - оптическая плотность.

9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене основных реактивов (4-аминоантипирина, $K_3[Fe(CN)_6]$, буферного раствора). Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в табл. 2).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$| X - C | \le 1{,}96\sigma_{R_л},$$

где X - результат контрольного измерений массовой концентрации фенола в образце для градуировки;

C - аттестованное значение массовой концентрации фенола в образце для градуировки;

$\sigma_{R_л}$ - среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_л} = 0.84\sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в табл. 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9.5. Регенерация бутилацетата

Использованный бутилацетат собирают в отдельную склянку и затем регенерируют. Для этого слив бутилацетата помещают в делительную воронку вместимостью 1 дм^3, добавляют равный объем дистиллированной воды и встряхивают воронку 2 мин. После расслоения фаз воду из воронки удаляют, вновь добавляют равный объем воды и повторяют промывание. Вода после второго промывания должна иметь pH не выше 7. В противном случае промывание повторяют еще раз. После отстаивания воду как можно полнее удаляют, а бутилацетат фильтруют через слой ваты или 2-3 неплотных бумажных фильтра в перегонную колбу. Перегоняют бутилацетат, отбирая фракцию, кипящую при 108°С. Первые 50-100 см^3 отгона возвращают в слив, а остаток после отгонки (около 50 см^3) отбрасывают.

10. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

Мешающее влияние нафтеновых и гуминовых кислот, окрашивающих бутилацетатный экстракт в бурый или коричневый цвет, устраняют промыванием экстракта перед реэкстракцией 50 см^3 раствора карбоната натрия 0,1 моль/дм^3 в течение 1 мин.

Если в пробе присутствует активный хлор, его удаляют, добавляя эквивалентное количество раствора тиосульфата натрия и давая постоять пробе 5 мин.

11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Мерным цилиндром вместимостью 1000 см^3 отбирают 800 см^3 анализируемой воды и помещают ее в делительную воронку вместимостью 1000 см^3. Добавляют 40 г хлорида натрия, 1,5 см^3 раствора серной кислоты 1:1, 50 см^3 бутилацетата и экстрагируют фенолы в течение 3 мин. Дают пробе расслоиться в течение нескольких минут, сливают воду как можно полнее, затем круговыми движениями перемешивают экстракт и вновь удаляют отслоившуюся воду.

Экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3, добавляют 50 см^3 раствора гидроксида натрия 1 моль/дм^3 и реэкстрагируют фенолы в течение 1 - 1,5 мин. После расслоения нижний водный слой переносят в делительную воронку вместимостью 100 см^3, приливают 6 - 7 см^3 раствора соляной кислоты 1:1, затем добавляют эту же кислоту по каплям до pH 7 - 9 по универсальной индикаторной бумаге. Приливают 2 см^3 буферного раствора, затем по 1 см^3 растворов 4-аминоантипирина и гексацианоферрата(III) калия, перемешивая пробу после добавления каждого раствора.

Через 5 мин добавляют 23 см^3 бутилацетата и экстрагируют окрашенное соединение в течение 1 мин. После расслоения фаз нижний вод-

ный слой отбрасывают, а экстракт перемешивают круговыми движениями и дают отстояться еще 2 - 3 мин. Вновь удаляют водную фазу, а экстракт фильтруют через комочек хлопковой или стеклянной ваты в мерную колбу или пробирку вместимостью 25 $см^3$. Объем экстракта доводят до метки бутилацетатом, одновременно промывая вату, через которую фильтровали экстракт. Аналогично выполняют холостой опыт, используя 800 $см^3$ свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воды.

В тех случаях, когда при экстракции окрашенного соединения образуется очень стойкая, не расслаивающаяся в течение 15 - 20 мин эмульсия, экстракт из делительной воронки переносят в стакан вместимостью 50 $см^3$, добавляют при непрерывном перемешивании палочкой безводный сульфат натрия до тех пор, пока не образуется прозрачный экстракт. Последний осторожно сливают в мерную колбу или пробирку, а сульфат натрия в стакане промывают 1-2 раза небольшим количеством бутилацетата, который переносят в ту же колбу или пробирку.

Оптическую плотность экстракта измеряют в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм на спектрофотометре при $\lambda = 470$ нм или на фотометре при $\lambda = 460 - 490$ нм относительно чистого растворителя. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

Если массовая концентрация фенола в анализируемой воде превышает 25 $мкг/дм^3$, пробу разбавляют свежепрокипяченной дистиллированной водой и анализируют повторно. В результат определения вводят соответствующую поправку.

При анализе сильно загрязненных и сильно эмульгирующихся вод пробу следует предварительно промыть хлороформом. Для этого к пробе в делительной воронке добавляют 16 $см^3$ раствора NaOH 5 $моль/дм^3$, хлорид натрия, затем 50 $см^3$ хлороформа и экстрагируют 2 мин. После расслоения фаз нижний хлороформный слой сливают, добавляют к пробе 6 $см^3$ раствора серной кислоты 1:1, бутилацетат и далее проводят определение, как описано выше.

При таком промывании минерализованных проб на границе раздела фаз может образоваться объемный осадок гидроксидов, затрудняющий отделение хлороформа. В этом случае отделяют хлороформ до границы осадка, затем приливают 4 $см^3$ раствора серной кислоты и осторожно перемешивают пробу, не переворачивая и не встряхивая воронку. Отслоившийся хлороформ быстро удаляют, после этого приливают остальное количество раствора серной кислоты

12. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию летучих фенолов в анализируемой пробе воды X находят по градуировочному графику.

Если перед определением проводилось разбавление пробы, резуль-

тат, найденный по градуировочному графику, умножают на коэффициент K = 800/V, где V – аликвота пробы воды, взятая для анализа, $см^3$.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 3

Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений (в пересчете на фенол), мкг/$дм^3$	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Фотометр	
от 2.0 до 5.0 вкл.	56
св. 5.0 до 25.0 вкл.	34
Спектрофотометр	
от 2.0 до 5.0 вкл.	36
св. 5.0 до 25.0 вкл.	20

13. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$X \pm \Delta$, мкг/$дм^3$, P=0.95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0.01 \cdot \delta \cdot X$$

Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$X \pm \Delta_л$, мкг/$дм^3$, P=0.95,

при условии $\Delta_л < \Delta$,

где X – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

14. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

14.1. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X' - X - C_д |,$$

где X' - результат анализа массовой концентрации фенола в пробе с известной добавкой;

X - результат анализа массовой концентрации фенола в исходной пробе;

$C_д$ - величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2},$$

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации фенола в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0.84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (1)$$

При невыполнении условия (1) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X_к - C |$$

где $X_к$ - результат анализа массовой концентрации фенола в образце для контроля;

C - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0.84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

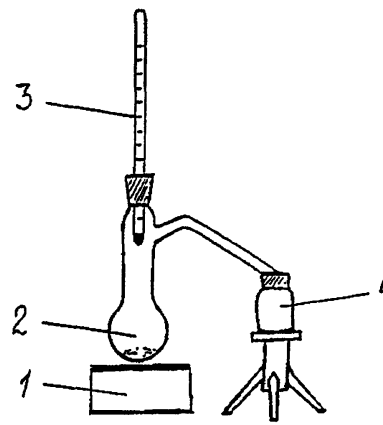
$$K_к \le K \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение А
(рекомендуемое)

Рисунок А.1. - Схема установки для очистки фенола перегонкой



1 - электроплитка; 2 - термостойкая колба с отводом (колба Вюрца);
3 - термометр или пробка; 4 – бюкс.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Приготовление градуировочного раствора из кристаллического фенола

Б.1. Основной раствор фенола

Навеску фенола около 0,1 г взвешивают на лабораторных весах с точностью до 0,1 мг, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 с помощью этилового спирта, растворяют фенол, доводят раствор до метки и перемешивают. Массовую концентрацию фенола в полученном растворе рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{a \cdot 1000}{50} = 20 \cdot a,$$

где C - массовая концентрация фенола в основном растворе, мг/см^3;
a - навеска фенола, г.

Хранят раствор в склянке с плотно закрывающейся пробкой в холодильнике не более 6 мес.

Для приготовления раствора допускается использовать препарат бесцветный или со слабо-розовой окраской, при более интенсивной окраске фенол следует перегонять. Установка для перегонки фенола изображена на рисунке А.1 (Приложение А). Для уменьшения теплообмена колбу следует обернуть стеклотканью. Для перегонки берут не более 1 г вещества. Первые две-три капли отгона отбрасывают, а следующую порцию собирают во взвешенный заранее на аналитических весах вместе с крышкой бюкс. После этого бюкс вновь взвешивают. Полученную навеску полностью используют для приготовления раствора. Контроль температуры не обязателен, однако для удобства можно вместо пробки закрыть колбу термометром со шлифом с соответствующим диапазоном температур. Температура кипения фенола 182°С.

Б.2. Промежуточный раствор фенола

Рассчитывают объем основного раствора, который необходимо взять для получения раствора с массовой концентрацией фенола 100 мкг/см^3:

$$V = \frac{100 \cdot 50}{C \cdot 1000} = \frac{5}{C},$$

где V - объем основного раствора фенола, см^3;
C - массовая концентрация фенола в основном растворе, мг/см^3.

Рассчитанный объем основного раствора градуированной пипеткой помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят спиртом до метки и перемешивают. Хранят в холодильнике не более 1 мес.

Б.3. Градуировочный раствор с массовой концентрацией фенола 5 мкг/$см^3$

Отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 $см^3$ промежуточного раствора фенола, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения в холодильнике не более 3 суток.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY»- STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, либ. 224
Факс: (3432) 502-117
Телефон: (3432) 502-295
E-mail: paneva@uniim.ru

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia
Fax: (3432) 502-117
Phone: (3432) 502-295
E-mail gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03. 120/ 2004
CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации (суммарной) летучих фенолов в пробах природных и очищенных сточных вод ускоренным экстракционно-фотометрическим методом без отгонки,*
разработанная *ООО НПП «Аквастест» (г. Ростов-на-Дону),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*
В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

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

Диапазон измерений (в пересчете на фенол), мкг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение 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), $\pm\delta$, %
Фотоколориметр				
от 2.0 до 5.0 вкл.	13	20	7	41
св. 5.0 до 25 вкл.	8	12	7	25
Спектрофотометр				
от 2.0 до 5.0 вкл.	9	13	13	29
св. 5.0 до 25 вкл.	5	7	10	17

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

Диапазон измерений (в пересчете на фенол), мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Фотоколориметр	
от 2.0 до 5.0 вкл.	56
св. 5.0 до 25 вкл.	34
Спектрофотометр	
от 2.0 до 5.0 вкл.	36
св. 5.0 до 25 вкл.	20

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.

4. Дата выдачи свидетельства 01.06.2004 г.
Срок действия до 01.06.2009 г.

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский

2214

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.03.98/2008

Методика выполнения измерений массовой концентрации (суммарной) летучих фенолов
наименование измеряемой величины; объекта
в пробах природных и очищенных сточных вод ускоренным экстракционно-фото-
метрическим методом без отгонки,
и метода измерений
разработанная ООО НПП «Акватест» (г. Ростов-на-Дону),
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.
Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ,
по разработке методики выполнения измерений
теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

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

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе **С.В. Медведевских**

Зав. лабораторией Г.И. Терентьев

Дата выдачи: 27.10.2008

Срок действия:

МП

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

METRON

Приложение к свидетельству № 223.1.01.03.98/2008
об аттестации методики выполнения измерений
массовой концентрации (суммарной) летучих фенолов
в пробах природных и очищенных сточных вод
ускоренным экстракционно-фотометрическим методом без отгонки

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

Диапазон измерений (в пересчете на фенол), мкг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
Фотоколориметр				
от 2 до 5 включ.	13	20	7	41
св. 5 до 25 включ.	8	12	7	25
Спектрофотометр				
от 2 до 5 включ.	9	13	13	29
св. 5 до 25 включ.	5	7	10	17

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

Диапазон Измерений (в пересчете на фенол), мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Фотоколориметр	
от 2 до 5 включ.	56
св. 5 до 25 включ.	34
Спектрофотометр	
от 2 до 5 включ.	36
св. 5 до 25 включ.	20

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений;

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

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

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

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

[1] соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k =2

ООО НПП «Акватест»
ул. Журавлева, 44
344022, г. Ростов-на-Дону
Россия

AQUATEST Ltd
44, Zhuravleva St.
344022, Rostov on Don
Russia

Тел./факс: (863) 263 80 33; 292 30 18

E-mail: aquatest@donpac.ru

Кому: Руководителю лаборатории-пользователя

№ 104-ПНД
Дата: 03.04.2008

Сообщаю, что при использовании методики ПНД Ф 14.1:2.104-97, издание 2004 г. (МВИ массовой концентрации летучих фенолов в пробах природных и очищенных сточных вод ускоренным фотометрическим методом без отгонки) редакция таблицы 2 (раздел 9.3) должна быть нижеследующей:

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки при определении летучих фенолов

N п/п	Концентрация фенола, мкг/дм^3	Объем градуировочного раствора, см^3	Объем дистиллированной воды, см^3
1	0,0	0,00	800
2	2,0	0,32	800
3	5,0	0,80	800
4	10,0	1,60	800
5	15,0	2,40	800
6	20,0	3,20	800
7	25,0	4,00	800

При очередном пересмотре методики эти изменения будут внесены в текст и утверждены в установленном порядке.

Генеральный директор Ю.Я. Винников

Общество с ограниченной ответственностью научно-производственное предприятие "АКВАТЕСТ" № 547-СР г. Ростов-на-Дону

gost.e-ecolog.ru