ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГБУ
«Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



В.В. Новиков

«24» марта 2017 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА (МЕТОД) ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (НПАВ) В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОНЦЕНТРАТОМЕРОВ СЕРИИ КН

ПНД Ф 14.1:2:4.256-09
(ФР.1.31.2017.26185)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(Издание 2017 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации методики измерений принадлежит ООО «Производственно-экологическое предприятие «СИБЭКОПРИБОР».

Методика измерений аттестована Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет») (Аттестат аккредитации № 01.00143-2013 от 11.12.2013 г.), рассмотрена и одобрена Федеральным государственным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики выпущено взамен предыдущего издания ПНД Ф действует до выхода нового издания.

Методика зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений. Информация о методике представлена на сайтах gost.e-ecolog.ru в разделе «Сведения об аттестованных методиках (методах) измерений» и gost.e-ecolog.ru разделе «Методики анализа».

Заместитель директора
ФГБУ «ФЦАО» А.Б. Сучков

Разработчик:

ООО «Производственно-экологическое предприятие «СИБЭКОПРИБОР»
Адрес: 630058, г. Новосибирск, ул. Русская, д. 41
Телефон: (383) 306-58-67, 306-62-14, 306-62-31
Факс: (383) 306-58-67, 306-62-14
E-mail: gost.e-ecolog.ru
Сайт: www.sibecopribor.ru (сибэкоприбор.рф)

Директор
ООО «ПЭП «СИБЭКОПРИБОР» Ю.Г. Василенко

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика **преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации**.

Содержание

1 Назначение и область применения 4
2 Нормативные ссылки 4
3 Приписанные характеристики показателей точности измерений 6
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы 7
5 Метод измерений 9
6 Требования безопасности и охраны окружающей среды 10
7 Требования к квалификации оператора 10
8 Требования к условиям измерений 10
9 Подготовка к выполнению измерений 11
10 Выполнение измерений 17
11 Обработка результатов измерений 20
12 Оформление результатов измерений 21
13 Процедуры обеспечения достоверности измерений 22
Приложение А 26
Приложение Б 28
Библиография 29

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику (метод) измерений массовой концентрации неионогенных поверхностно-активных веществ (далее НПАВ) в пробах питьевых, природных и сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратомеров серии КН.

Диапазон измерений массовых концентраций НПАВ от 0,05 до 100 мг/дм^3.

В соответствии с СанПиН 2.1.4.1074-01 предельно допустимая концентрация (ПДК) НПАВ для питьевых вод 0,1 мг/дм^3.

В зависимости от массовой концентрации НПАВ в анализируемой пробе воды применяют два способа извлечения НПАВ.

Способ № 1 используется для диапазона измерений массовых концентраций НПАВ свыше 1,0 до 100 мг/дм^3.

Способ № 2 используется для диапазона измерений массовых концентраций НПАВ от 0,05 до 1,0 мг/дм^3.

Присутствие в воде массовой концентрации жиров (далее Ж) и нефтепродуктов (далее НП) от 0,1 до 10 мг/дм^3 не мешает определению, так как устраняется при пробоподготовке.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем документе использованы ссылки на следующие документы по стандартизации:

ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 56237-2014 Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах

ГОСТ 12.0.004-2015 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.0.230-2007 Система стандартов безопасности труда. Общие требования к управлению охраной труда в организации

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

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

ГОСТ 4166-76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

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

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

ГОСТ 20288-74 Углерод четырёххлористый. Технические условия

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

ГОСТ 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие требования. Методы испытаний

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб

РМГ 76-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества

Примечание – При использовании настоящего документа целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории Российской Федерации по соответствующему указателю стандартов, составленному на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменён (изменён), то при пользовании настоящим документом следует руководствоваться заменяющим (изменённым) стандартом. Если ссылочный стандарт отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Приписанные характеристики показателей точности результатов измерений массовой концентрации НПАВ в пробах питьевых, природных и сточных вод соответствуют характеристикам, приведенным в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, относительные значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности при доверительной вероятности P = 0,95

Диапазон измерений, (массовая концентрация), мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости [1] (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности [2] (границы относительной погрешности при доверительной вероятности P=0,95), ± δ, %
питьевые воды			
От 0,05 до 0,10 включ.	9	13	26
Св. 0,1до 1,0 включ.	6	10	20
природные и сточные воды			
От 0,05 до 0,10 включ.	13	17	34
Св. 0,1 до 1,0 включ.	8	15	30
Св. 1 до 10 включ.	6	10	20
Св. 10 до 100 включ.	5	9	18

Значения показателя точности методики используют при:

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

---

[1] Значение показателя воспроизводимости установлено на основе результатов межлабораторного эксперимента.

[2] Соответствует расширенной относительной неопределённости с коэффициентом охвата k =2.

4 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений массовой концентрации НПАВ используют следующие средства измерений, стандартные образцы, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

4.1 Средства измерений

Концентратомеры серии КН:

- концентратомер КН-3, № 44670-10 в Государственном реестре средств измерений (диапазон измерений НПАВ в углероде четырёххлористом (0 – 100) мг/дм^3, пределы допускаемой основной абсолютной погрешности измерений ± (1,0 + 0,05C_X) мг/дм^3) по [1] или
- концентратомер КН-2м, № 44669-10 в Государственном реестре средств измерений (диапазон измерений НПАВ в углероде четырёххлористом (0 – 250) мг/дм^3, пределы допускаемой основной абсолютной погрешности измерений ± (1,0 +0,05 C_X) мг/дм^3) по [2] или
- концентратомер КН-2, № 17664-98 в Государственном реестре средств измерений (диапазон измерений НПАВ в углероде четырёххлористом (0 – 100) мг/дм^3, пределы допускаемой приведённой погрешности измерений ± 2 мг/дм^3) по [3]

Весы лабораторные электронные ЛВ-210-А класса точности I (специальный) с наибольшим пределом взвешивания 210 г по ГОСТ Р 53228

Пипетки мерные 2-2-2-1, 2-2-2-5, 2-2-2-10, 2-2-2-25 по ГОСТ 29227

Колбы мерные 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770

Цилиндры 2-50-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770

Примечание – Использование других ИК анализаторов, кроме концентратомеров серии КН, не допускается.

4.2 Стандартные образцы

При выполнении измерений используют:

- государственный стандартный образец ГСО 10067-2012 состава раствора неонола АФ 9-12 в тетрахлорметане (аттестованная характеристика: массовая концентрация неонола АФ 9-12 – 49,2 мг/см^3, границы относительной погрешности аттестованного значения (при P = 0,95) – 1,1 %);
- государственный стандартный образец ГСО 7421-97 состава раствора неонола АФ 9-12 в воде (аттестованная характеристика: массовая концентрация неонола АФ 9-12 – 49,4 мг/см^3, границы относительной погрешности аттестованного значения (при P = 0,95) – 1,1 %).

4.3 Вспомогательные устройства

Шкаф сушильный общелабораторный, обеспечивающий поддержание температуры от 105 до 110 °С

Установка из стекла для перегонки растворителей:

- колба К-1-1000-29/32 по ГОСТ 25336;
- дефлегматор 300-19/26-19/26 ТС по ГОСТ 25336;
- холодильник ХПТ-1-300-14/23 ХС по ГОСТ 25336;
- плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919;
- жидкостный стеклянный термометр типа Б с диапазоном измеряемых температур от 0 до 150 °С по ГОСТ 28498

Печь муфельная ПМ-8 по [4]

Стакан В-1-100 ТХС по ГОСТ 25336

Стакан для взвешивания СВ-14/8 или бюкс высокий по ГОСТ 25336

Воронки ВД-3-250 ХС, ВД-3-500 ХС, ВД-3-1000 ХС по ГОСТ 25336

Экстрактор лабораторный ЭЛ-1 ИШВЖ.002 ПС

Воронка В-100-150 ХС по ГОСТ 25336

Эксикатор по ГОСТ 25336

Холодильник бытовой, обеспечивающий температуру (0 – 5) °С

Стеклянные палочки длиной (12 – 15) см

Выпарительная чашка 3 по ГОСТ 9147 или тигель В-100 по ГОСТ 19908

Песчаная баня любого типа

Фторопластовая воронка

Шпатель

Бутыли из стекла для отбора и хранения проб

4.4 Реактивы и материалы

Углерод четырёххлористый (тетрахлорметан), х.ч. по ГОСТ 20288 или для экстракции из водных сред, х.ч. по [5]

Гексан, сорт 1, ос.ч. (НПК «Криохром») по [6]

Ацетонитрил, сорт 1, ос.ч. (НПК «Криохром») по [7]

Натрий хлористый, ч.д.а. по ГОСТ 4233

Натрий сернокислый, ч. по ГОСТ 4166

Кислота азотная, х.ч. по ГОСТ 3118

Кислота серная, х.ч. по ГОСТ 4204

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709

Фильтры обеззоленные по [8]

Примечание – Допускается использование других средств измерений и вспомогательного оборудования с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных. Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативной документации, в том числе импортных.

5 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерения массовой концентрации НПАВ в воде основан на зависимости интенсивности поглощения С-Н связей в инфракрасной области спектра от массовой концентрации НПАВ.

Метод заключается в извлечении НПАВ из исходной пробы воды с использованием трёхфазной системы гексан-ацетонитрил-водный раствор хлористого натрия, при этом НПАВ переходят в ацетонитрильную фракцию, которую выпаривают досуха.

Сухой остаток растворяют в четырёххлористом углероде и измеряют массовую концентрацию НПАВ в растворе по интенсивности поглощения С-Н связей в инфракрасной области спектра (2930 ± 70) $см^{-1}$.

В зависимости от содержания НПАВ в анализируемой пробе воды применяют два способа извлечения НПАВ.

Способ № 1 позволяет определять НПАВ при содержании более 1 $мг/дм^3$ в пробе и именно с него начинают определение, если в растворе неизвестно содержание НПАВ.

Если по результатам определения содержания НПАВ при их извлечении по способу № 1 или по предварительным данным было установлено, что содержание НПАВ в пробе менее 1 $мг/дм^3$, то извлечение НПАВ из исходной пробы осуществляют по способу № 2.

Способ № 1 (содержание НПАВ более 1,0 $мг/дм^3$)

НПАВ извлекается из пробы и одновременно отделяется от сопутствующих Ж и НП с использованием трёхфазной системы гексан-ацетонитрил-водный раствор пробы с добавлением хлористого натрия.

При этом Ж и НП остаются в гексане, а НПАВ переходят в ацетонитрильную фракцию. Гексановую фракцию, содержащую Ж и НП, сливают и в дальнейшем не используют, а ацетонитрильную фракцию выпаривают досуха и сухой остаток растворяют в четырёххлористом углероде.

Способ № 2 (содержание НПАВ менее 1,0 $мг/дм^3$)

Извлечение НПАВ из исходной пробы воды проводят экстракцией в гексан. Затем НПАВ, перешедшие в гексановую фракцию совместно с Ж и НП, разделяют с использованием трёхфазной системы гексан-ацетонитрил-водный раствор хлористого натрия.

При этом, как отмечено выше, Ж и НП остаются в гексане, а НПАВ переходят в ацетонитрильную фракцию. Гексановую фракцию сливают и в дальнейшем не используют, а ацетонитрильную фракцию выпаривают досуха и сухой остаток растворяют в четырёххлористом углероде.

6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

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

6.2 При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на используемый прибор.

6.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ не должно превышать допустимых концентраций по ГОСТ 12.1.005.

6.4 Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.

6.5 Утилизацию используемых растворов и проб анализируемых вод после выполнения измерений проводят в соответствии с «Инструкцией по утилизации растворов и проб анализируемых вод», разработанной в организации.

6.6 Требования охраны окружающей среды должны соответствовать ГОСТ 12.0.230.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или среднее специальное химическое образование и опыт работы в химической лаборатории, прошедших соответствующий инструктаж, освоивших метод в процессе тренировки, получивших удовлетворительные результаты контрольных измерений.

8 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При приготовлении растворов и подготовке проб к измерениям соблюдают следующие внешние условия:

- температура окружающего воздуха от 15 до 25 °С;
- относительная влажность воздуха при 25 °С от 30 до 80 %;
- атмосферное давление от 630 до 800 мм рт. ст. (от 84,0 до 106,7 кПа).

Выполнение измерений на приборах проводят в условиях, указанных в руководстве по эксплуатации к ним.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Отбор проб

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: отбор проб, подготовка посуды, реактивов и материалов, приготовление растворов, подготовка концентратометра, контроль стабильности градуировочной характеристики.

9.1.1 Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 31861 и ГОСТ Р 56237.

9.1.2 Пробы воды отбирают в стеклянные бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой. При отборе проб ёмкость должна быть заполнена полностью.

Объём отобранной пробы в зависимости от предполагаемой массовой концентрации НПАВ в воде должен соответствовать значениям, указанным в таблице 2.

Таблица 2 – Объём проб воды в зависимости от предполагаемой массовой концентрации НПАВ

Предполагаемая массовая концентрация НПАВ, мг/дм^3	Объём пробы
От 0,1 до 1,0 включ.	(1,0 ± 0,1) дм^3
Св. 1 до 100 включ.	(50,00 ± 0,25) см^3

9.1.3 НПАВ – неустойчивый компонент, поэтому экстракцию следует проводить вскоре после отбора пробы.

Сорбированные на стенках бутыли НПАВ должны быть смыты растворителем, который затем используют для экстракции.

При невозможности проведения экстракции в течение 3 часов пробу консервируют добавлением гексана из расчёта 10 см^3 гексана на 1 дм^3 пробы. При экстракции эти объёмы следует учитывать.

Допускается добавление консервантов в пустую ёмкость до отбора пробы. Законсервированные пробы можно хранить при температуре (3 – 5) °С не более 2 суток.

9.1.4 При отборе проб составляют сопроводительный документ по утверждённой форме, в котором указывают:

- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилию отбирающего пробу, дату.

9.2 Подготовка посуды, реактивов и материалов

9.2.1 Подготовка посуды и измерительной кюветы

При выполнении измерений массовой концентрации НПАВ необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды.

Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированные серную и азотную кислоты или хромовую смесь.

Кювету промыть не менее трёх раз четырёххлористым углеродом, подготовленным по 9.2.2.

Посуду, предназначенную для приготовления растворов, сбора экстракта и элюата, тщательно вымыть, ополоснуть не менее двух раз дистиллированной водой, высушить и затем ополоснуть четырёххлористым углеродом, подготовленным по 9.2.2, объёмом, достаточным для заполнения измерительной кюветы.

Для контроля чистоты указанной посуды четырёххлористый углерод, собранный после ополаскивания, заливают в кювету и измеряют массовую концентрацию НПАВ в соответствии с 10.3.

Если измеренное значение массовой концентрации НПАВ не превышает 0,6 мг/дм^3, то посуда и кювета пригодны для работы.

При превышении указанного значения подготовку посуды и кюветы необходимо повторить.

Категорически запрещается смазывать шлифы и краны делительных воронок всеми видами смазок!

9.2.2 Подготовка четырёххлористого углерода

Проверяют чистоту каждой партии четырёххлористого углерода в соответствии с руководством по эксплуатации используемого концентратомера.

Если показание не превышает 20,0 мг/дм^3, то четырёххлористый углерод пригоден для работы. В противном случае выполняют очистку четырёххлористого углерода следующим образом.

В делительную воронку экстрактора ЭЛ-1 вместимостью 1 дм^3 помещают 0,4 дм^3 четырёххлористого углерода, добавляют 0,5 дм^3 дистиллированной воды и перемешивают в течение 1 минуты.

Слой четырёххлористого углерода сливают в колбу. Процедуру повторяют с новой порцией дистиллированной воды.

К промытому четырёххлористому углероду добавляют около 10 г натрия сернокислого и, периодически перемешивая, выдерживают (10 – 15) минут.

Обезвоженный четырёххлористый углерод декантируют в перегонную колбу и перегоняют при температурном интервале от 76 до

78 °С, собирая отдельно первые (50 – 60) $см^3$ (затем отбрасывают), основную фракцию (собственно очищенный четырёххлористый углерод) и оставляя в перегонной колбе около 50 $см^3$ четырёххлористого углерода.

При проведении очистки четырёххлористого углерода в экстракторе ЭЛ-1 руководствуются паспортом на ЭЛ-1.

В случае отсутствия экстрактора ЭЛ-1 допускается проводить очистку в делительной воронке путём встряхивания.

9.2.3 Подготовка натрия хлористого

Натрий хлористый прокаливают в фарфоровой или кварцевой чашке в муфельной печи при температуре (550 – 600) °С в течение 4 часов, затем охлаждают.

Прокалённый натрий хлористый хранят в колбе с притёртой пробкой. Срок хранения составляет 1 месяц.

9.2.4 Подготовка натрия сернокислого

Перед употреблением натрий сернокислый высушивают при температуре (105 – 110) °С в течение 8 часов в сушильном шкафу, охлаждают и хранят в эксикаторе. Срок хранения составляет 1 месяц.

9.2.5 Подготовка фильтровальной бумаги

Из фильтра «красная» или «белая» лента вырезают круг подходящего диаметра под фторопластовую воронку для заполнения кюветы к концентратомеру серии КН.

Вырезанный фрагмент фильтра сворачивают под воронку, промывают четырёххлористым углеродом, подготовленным по 9.2.2, сначала в стакане, затем на воронке.

9.2.6 Регенерация четырёххлористого углерода

Сливы четырёххлористого углерода, образующиеся в процессе подготовки прибора к работе, ополаскивания посуды при подготовке и в ходе определения, а также после анализа проб, собирают в склянку для слива.

При накоплении достаточного количества сливов выполняют очистку растворителя одним из следующих методов:

- в соответствии с МИ «ПЭП «СИБЭКОПРИБОР» № 06-02 «Руководство по проведению адсорбционной очистки отходов четырёххлористого углерода»;

- после осушки натрием сернокислым перегоняют, собирая среднюю фракцию [3)].

Проверяют чистоту получаемого четырёххлористого углерода по 9.2.2 и, в случае необходимости, повторяют очистку.

Если таким образом не удается достичь нужной степени очистки четырёххлористого углерода, он не пригоден для дальнейшего использования.

9.3 Приготовление растворов

9.3.1 Приготовление основного раствора НПАВ массовой концентрации 1000 мг/дм^3

Основной раствор НПАВ в четырёххлористом углероде готовят из ГСО 10067-2012 состава раствора неонола АФ-9-12 [4)] в тетрахлорметане.

Ампулу вскрывают, раствор из ампулы аккуратно, без потерь переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Затем ампулу тщательно промывают 5 раз четырёххлористым углеродом порциями по 3 см^3, сливая в мерную колбу, тщательно обмывая поверхность воронки, доводят объём раствора до метки четырёххлористым углеродом и перемешивают.

Массовая концентрация НПАВ в полученном растворе составляет 1000 мг/дм^3.

Раствор допускается хранить в холодильнике при температуре (0 – 5) °С не более 1 месяца. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 30 минут.

Основной раствор готовят заново в случае смены партии четырёххлористого углерода.

9.3.2 Приготовление рабочего раствора НПАВ массовой концентрации 100 мг/дм^3

Рабочий раствор НПАВ в четырёххлористом углероде готовят разбавлением основного раствора НПАВ.

Для этого в мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят пипеткой 5,0 см^3 основного раствора НПАВ и доводят объём раствора в колбе до метки четырёххлористым углеродом. Раствор перемешивают.

Массовая концентрация НПАВ в полученном растворе составляет 100 мг/дм^3.

[3)] Сливы четырёххлористого углерода, содержащие ГСО состава НПАВ, ***перегонке не подлежат!***

[4)] Допускается использование ГСО состава НПАВ другого типа с аналогичными метрологическими характеристиками. В этом случае основной раствор готовят в соответствии с инструкцией по применению используемого ГСО.

Рабочий раствор НПАВ длительному хранению не подлежит и готовится в день употребления.

Рабочий раствор используют для установки исходных значений в соответствии с 9.4.

9.3.3 Приготовление градуировочных растворов НПАВ

Градуировочные растворы НПАВ в четырёххлористом углероде готовят непосредственно перед использованием путём разбавления рабочего раствора НПАВ.

Для этого в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ вносят пипеткой последовательно 2,5; 5,0; 25,0 $см^3$ рабочего раствора НПАВ и доводят объёмы растворов в колбах до метки четырёххлористым углеродом. Растворы тщательно перемешивают.

Массовая концентрация НПАВ в полученных растворах составляет 5, 10, 50 $мг/дм^3$ соответственно.

Градуировочные растворы используют для контроля работоспособности концентратомера в области измеряемых значений массовых концентраций НПАВ.

9.4 Подготовка концентратомера

Подготовку к работе, установку исходных значений и контроль работоспособности концентратомера серии КН осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации.

Для установки исходных значений используют четырёххлористый углерод, применяемый при проведении анализа, и рабочий раствор НПАВ массовой концентрации 100 $мг/дм^3$, приготовленный из этого же четырёххлористого углерода.

9.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Проверку стабильности градуировочной характеристики проводят непосредственно после установки исходных значений по 9.4.

Проверка состоит в измерении массовой концентрации НПАВ в одном или нескольких растворах (9.3.3) в режиме «НПАВ».

Измеряют массовую концентрацию НПАВ в приготовленном растворе и сравнивают её с аттестованным значением массовой концентрации НПАВ в градуировочном растворе.

Для каждого раствора проводят не менее двух измерений массовой концентрации НПАВ в градуировочных растворах.

Первый результат измерений не учитывают.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого градуировочного раствора следующего условия:

$$| X_i - C | \leq \Delta_{СИ}, \quad (1)$$

где X_i – результат i-го контрольного измерения массовой концентрации НПАВ в градуировочном растворе, мг/дм^3;

C – аттестованное значение массовой концентрации НПАВ в градуировочном растворе, мг/дм^3;

$\Delta_{СИ}$ – предел допускаемой основной абсолютной погрешности прибора для НПАВ, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$\Delta_{СИ} = 1{,}0 + 0{,}05 \cdot C. \quad (2)$$

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное измерение этого раствора для исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины и повторяют контроль с использованием других растворов, предусмотренных методикой.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал или при смене партий реактивов.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Определение НПАВ с массовой концентрацией более 1 мг/дм^3 в пробах воды (*способ № 1*)

Определение массовой концентрации НПАВ по способу № 1 может применяться, если заранее неизвестно содержание НПАВ в пробе.

10.1.1 Экстракция НПАВ с одновременным отделением от сопутствующих Ж и НП в трёхфазной системе гексан-ацетонитрил-водный раствор хлористого натрия

Анализируемую пробу (без добавок консервирующих компонентов) взбалтывают и отбирают цилиндром 50 см^3 и переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3 или 500 см^3.

Затем в делительную воронку добавляют 8,75 г хлористого натрия, подготовленного по 9.2.3, и растворяют его встряхиванием.

Далее в делительную воронку добавляют 50 см^3 гексана и 50 см^3 ацетонитрила и в течение (5 – 7) минут встряхивают приготовленную трёхфазную систему.

Удаление в атмосферу образующихся в процессе встряхивания паров органических растворителей проводят каждые (1 – 2) минуты либо через пробку делительной воронки, либо через кран.

Отстаивают трёхфазную систему в течение (7 – 10) минут. После расслоения фаз нижний слой водного раствора сливают и отбрасывают. Средний слой (фракция ацетонитрил), содержащий НПАВ, переносят в бюкс.

10.1.2 Обработка ацетонитрильной фракции

Бюкс с ацетонитрильной фракцией помещают на песчаную баню и упаривают ацетонитрил досуха при температуре не более (100 – 120) °С (бюкс на песчаной бане должен стоять без крышки.).

После охлаждения бюкса добавляют пипеткой 10 см^3 четырёххлористого углерода и стеклянной палочкой соскребают со стенок и дна бюкса осадок хлористого натрия, перешедшего при экстракции из водной фазы в ацетонитрильную фракцию.

Раствор с осадком тщательно перемешивают в течении (3 – 5) минут. Затем сливают раствор по стеклянной палочке на фильтр «белая» или «красная» лента, подготовленный по 9.2.5, и фильтруют в кювету для фотометрирования.

В промежутках между измерениями бюкс закрывают крышкой для предотвращения испарения четырёххлористого углерода.

10.2 Определение НПАВ с массовой концентрацией менее 1 мг/дм^3 в пробах воды (***способ № 2***)

10.2.1 Экстракция НПАВ с последовательным отделением от сопутствующих Ж и НП в трёхфазной системе гексан-ацетонитрил-водный раствор хлористого натрия

Пробу анализируемой воды полностью переносят в делительную воронку экстрактора ЭЛ-1 соответствующей вместимости. Ёмкость, в котором находилась проба, тщательно ополаскивают 5 см^3 дистиллированной водой и выливают в делительную воронку. Добавляют 20 см^3 гексана (с учётом консервации общий объём гексана должен быть 20 см^3). При проведении экстракции необходимо следить, чтобы экстрагент равномерно распределялся во всей толще пробы воды. Выполняют экстракцию не менее 5 минут при скорости вращения мешалки ~ 2500 об./мин, затем пробу воды отстаивают в течение 10 минут.

После расслоения фаз воду сливают в заранее подготовленную колбу объёмом 1000 см^3. Гексановую фракцию сливают в стакан объёмом 100 см^3, после чего обмывают 2 раза стенки делительной воронки дистиллированной водой порциями около 5 см^3, которую также сливают в стакан с гексаном. Затем пробу воды заливают обратно в делительную воронку (при этом стенки колбы также обмывают дистиллированной водой, добавляя её в делительную воронку) и ещё дважды повторяют экстракцию с новыми порциями гексана по 20 см^3.

Общий объём гексана, с учётом внесённого при консервации пробы, должен составлять 60 см^3. Воду, оставшуюся после экстракции, сливают и в дальнейшем не используют. Последнюю порцию гексана оставляют в делительной воронке и добавляют туда же первые порции гексана из стакана. Стенки стакана два раза обмывают дистиллированной водой, выливают её в делительную воронку.

При проведении экстракции в экстракторе ЭЛ-1, входящем в комплект прибора, руководствуются паспортом на ЭЛ-1. При отсутствии экстрактора ЭЛ-1 допускается проводить экстракцию в делительной воронке путём встряхивания пробы воды в течение 10 минут.

10.2.2 Разделение в трёхфазной системе гексан-ацетонитрил-водный раствор хлористого натрия

В делительную воронку с гексановой фракцией добавляют прокалённый хлористый натрий из расчёта около 1,75 г на каждые 10 см^3 воды. Путем встряхивания растворяют хлористый натрий. Далее добавляют 50 см^3 ацетонитрила, встряхивают смесь в течение 5 минут и отстаивают в течение 10 минут. Нижний слой (водную фазу) в дальнейшем не используют, средний слой (ацетонитрил, содержащий НПАВ) сливают в

бюкс вместимостью 50 см^3, а верхний (гексан, содержащий НП и Ж) сливают в мерный цилиндр объёмом 50 см^3 и гексановую фракцию отбрасывают. Бюкс с ацетонитрильной фракцией далее обрабатывают в соответствии с 10.1.2.

10.3 Проведение измерений

Проведение измерений осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации концентратомера серии КН.

Измерительную кювету, подготовленную по 9.2.1, предварительно ополаскивают небольшим количеством анализируемого раствора, полученного по 10.1 или 10.2, а затем заполняют им кювету. Устанавливают кювету в концентратомер и измеряют массовую концентрацию НПАВ в растворе, считывая показания прибора.

Если массовая концентрация НПАВ превышает верхнюю границу диапазона измерений прибора, то анализируемый раствор разбавляют четырёххлористым углеродом, подготовленным по 9.2.2 (например, в мерную колбу вместимостью 25 см^3 помещают 5 см^3 анализируемого раствора пипеткой вместимостью 5 см^3, доводят объём раствора в колбе до метки четырёххлористым углеродом и перемешивают). Затем раствор заливают в кювету, которую предварительно ополаскивают этим раствором, устанавливают в прибор и производят измерение.

Примечание – Анализируемый раствор разбавляют не более чем в 20 раз. Разбавление раствора проводят четырёххлористым углеродом, который использовался при анализе.

10.4 Определение НПАВ в холостой пробе

Анализ холостой пробы выполняют одновременно с анализом серии проб.

При определении НПАВ по ***способу № 1*** берут 50 см^3 дистиллированной воды добавляют 50 см^3 гексана и 50 см^3 ацетонитрила и далее обрабатывают в соответствии с 10.1.

При определении НПАВ по ***способу № 2*** берут 1,0 дм^3 дистиллированной воды добавляют гексан и обрабатывают в соответствии с 10.2.1, затем добавляют 50 см^3 ацетонитрила и далее обрабатывают в соответствии с 10.2.2.

Если значение массовой концентрации НПАВ в холостой пробе превышает 0,02 мг/дм^3, то выполняют определение повторно и, в случае необходимости, выявляют и устраняют причину загрязнения холостой пробы.

Результаты анализа холостой пробы ($X_{хол}$) учитывают при расчёте массовой концентрации НПАВ в пробе. Анализ холостой пробы проводят также при использовании новой партии реактивов.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 При использовании ***способа № 1*** массовую концентрацию НПАВ в анализируемой пробе воды X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{X_{ИЗМ} \cdot V_{ЭК} \cdot K_{РАЗБ}}{V_{ПР}} - X_{ХОЛ}, \qquad (3)$$

где $X_{ИЗМ}$ – результат измерения массовой концентрации НПАВ в анализируемом растворе на концентратомере, мг/дм^3;

$V_{ЭК}$ – объём четырёххлористого углерода, необходимого для растворения сухого остатка ($V_{ЭК}$ = 10 см^3), см^3;

$V_{ПР}$ – объём анализируемой пробы воды ($V_{ПР}$= 50 см^3), см^3.

$K_{РАЗБ}$ – коэффициент разбавления, т. е. соотношение объёмов мерной колбы и аликвоты раствора НПАВ, полученного путём растворения сухого остатка в четырёххлористом углероде (учитывается при его разбавлении по 10.3).

$X_{ХОЛ}$ – результат измерения массовой концентрации НПАВ в холостой пробе в пересчёте на объём пробы дистиллированной воды, мг/дм^3;

Результат измерений – массовую концентрацию НПАВ в холостой пробе, $X_{ХОЛ}$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X_{ХОЛ} = \frac{X_{ИЗМ} \cdot V_{ЭК}}{V_{ПР}} \qquad (4)$$

11.2 При использовании ***способа № 2*** массовую концентрацию НПАВ в анализируемой пробе воды, X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \left(\frac{X_{ИЗМ} \cdot V_{ЭК} \cdot K_{РАЗБ}}{V_{ПР}} - X_{ХОЛ}\right) \cdot K_{ИЗВЛ}, \qquad (5)$$

где $K_{ИЗВЛ}$ – коэффициент извлечения, равный $1{,}97 \pm 0{,}05$ (приложение Б).

11.3 За результат анализа массовой концентрации НПАВ в пробе воды принимают среднее арифметическое значение двух результатов параллельных определений.

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с ГОСТ ИСО/МЭК 17025.

Результаты измерений массовой концентрации НПАВ, $\overline{X}$, мг/дм^3, представляют в виде (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего документа)

$$(\overline{X} \pm \Delta),\ \text{мг/дм}^3,\ P = 0{,}95 \quad \text{либо} \quad (\overline{X} \pm U),\ \text{мг/дм}^3,\ P = 0{,}95 \qquad (6)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений НПАВ, полученные в соответствии с процедурами 10.1–10.3, мг/дм^3;

Δ – абсолютная погрешность измерений массовой концентрации НПАВ, мг/дм^3, вычисляемая по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \overline{X} \qquad (7)$$

где δ – относительная погрешность измерений массовой концентрации НПАВ, %. Значения δ приведены в таблице 1.

U – расширенная неопределённость при $k = 2$, мг/дм^3, вычисляемая по формуле

$$U = 0{,}01 \cdot U_{(отн)} \cdot \overline{X} \qquad (8)$$

где $U_{(отн)}$ – расширенная неопределённость (в относительных единицах), %. Значения $U_{(отн)}$ при $k = 2$ приведены в таблице 1.

Примечание – Числовые значения результата измерений оканчиваются цифрой того же разряда, что и значение показателя точности методики измерений (абсолютной погрешности измерений массовой концентрации НПАВ).

12.2 Допустимо результат измерений представлять в виде

$$(\overline{X} \pm \Delta_л),\ \text{мг/дм}^3,\ P = 0{,}95 \qquad (9)$$

при условии, что $\Delta_л < \Delta$,

где $\Delta_л$ – значение показателя точности измерений (доверительные границы абсолютной погрешности измерений), установленное при реализации настоящей методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений

либо

$$(\overline{X} \pm U_л),\ \text{мг/дм}^3,\ P = 0{,}95 \qquad (10)$$

при условии $U_л < U$,

где $U_л$ – значение расширенной неопределённости, установленное при реализации настоящей методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений в лаборатории.

13 ПРОЦЕДУРЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДОСТОВЕРНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Обеспечение достоверности измерений организуют и проводят путём проведения проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, воспроизводимости, оперативного контроля процедуры измерений и контроля стабильности результатов измерений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 и РМГ 76.

13.1 Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости

13.1.1 Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, проводят по результатам измерений массовой концентрации НПАВ в рабочих пробах.

13.1.2 Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия

$$|X_1 - X_2| \le 0,01r\frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (11)$$

где X_1 и X_2 – результаты измерений массовой концентрации НПАВ, полученные в условиях повторяемости, мг/дм^3;

r – предел повторяемости, %. Относительные значения предела повторяемости приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Диапазон измерений, относительные значения предела повторяемости при доверительной вероятности P = 0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости), r, %
	питьевые воды
От 0,05 до 0,10 включ.	25
Св. 0,1 до 1,0 включ.	17
	природные и сточные воды
От 0,05 до 0,10 включ.	36
Св. 0,1 до 1,0 включ.	22
Св. 1 до 10 включ.	17
Св. 10 до 100 включ.	14

13.1.3 Если условие (11) не выполнено, эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (11) необходимо выяснить и исключить причины появления неприемлемых результатов измерений массовой концентрации НПАВ в условиях повторяемости.

13.2 Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости

13.2.1 Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости, проводят по результатам измерений массовой концентрации НПАВ в рабочих пробах.

13.2.2 Расхождение между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости

$$|X_1 - X_2| \le 0,01R\frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (12)$$

где X_1 и X_2 – среднее арифметическое результатов измерений массовой концентрации НПАВ, полученные в условиях воспроизводимости, для которых выполняется условие (11), мг/дм^3 ;

R – предел воспроизводимости, %. Относительные значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

При выполнении условия (12) приемлемы оба результата измерений.

Таблица 4 – Диапазон измерений, относительные значения предела воспроизводимости при вероятности P = 0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
питьевые воды	
От 0,05 до 0,10 включ.	36
Св. 0,1 до 1,0 включ.	28
природные и сточные воды	
От 0,05 до 0,10 включ.	48
Св. 0,1 до 1,0 включ.	42
Св. 1 до 10 включ.	28
Св. 10 до 100 включ.	25

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

13.3 Оперативный контроль процедуры измерений с применением образцов для контроля (ОК)

Периодичность получения результатов контрольных процедур и формы их регистрации приводят в документах лаборатории, устанавливающих порядок и содержание работ по организации методов контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории.

13.3.1 Оперативный контроль процедуры измерений проводят по следующей схеме:

- проведение контрольного измерения и получение результата контрольной процедуры;
- расчёт результата контрольной процедуры ($К_К$);
- расчёт норматива контроля (К).

Реализация решающего правила контроля – сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля и выводы по результатам контроля.

13.3.2 В качестве ОК используют ГСО 7421-97 состава раствора неонола АФ 9-12 в воде (приложение А).

Контрольными образцами являются образцы, полученные путём внесения ГСО 7421-97 в дистиллированную воду. Образцы готовят в посуде, где будет проводиться экстракция. Анализ образца проводят в соответствии с методикой измерений.

13.3.3 Результат контрольной процедуры $К_К$ рассчитывают по формуле

$$К_К = |\overline{X} - С|, \quad (13)$$

где $\overline{X}$ – результат контрольного измерения содержания НПАВ в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, для которых выполняется условие (11), мг/дм^3. Значения *r* приведены в таблице 3;

С – аттестованное значение образца для контроля, мг/дм^3.

13.3.4 Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$К = \Delta, \quad (14)$$

где Δ – значение характеристики погрешности результатов измерений, соответствующее аттестованному значению образца для контроля, мг/дм^3.

Значение характеристики погрешности рассчитывают по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot С, \quad (15)$$

где δ – относительное значение характеристики погрешности результатов измерений, массовой концентрации НПАВ, %.

13.3.5 Реализация решающего правила контроля

$$|К_К| \leq К, \quad (16)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (16) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительному результату и принимают меры к их устранению.

13.4 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.4.1 Оперативный контроль процедуры измерений проводят путём сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_К$ с нормативом контроля точности К.

13.4.2 Результат контрольной процедуры $К_К$ рассчитывают по формуле

$$|К_К| = |\overline{X}' - \overline{X} - С_Д|, \quad (17)$$

где $\overline{X}'$ – результат контрольного измерения содержания НПАВ в пробе с добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, для которых выполняется условие (11), мг/дм^3;

$\overline{X}$ – результат контрольного измерения содержания НПАВ в рабочей пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, для которых выполняется условие (11), мг/дм^3;

$С_Д$ – величина добавки НПАВ.

13.4.3 Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{Л,\overline{X}'})^2 + (\Delta_{Л,\overline{X}})^2}, \quad (18)$$

где $\Delta_{Л,\overline{X}'}(\Delta_{Л,\overline{X}})$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, соответствующее содержанию компонента в пробе с добавкой (рабочей пробе), мг/дм^3.

Значение характеристики погрешности рассчитывают по формуле

$$\Delta_{Л,\overline{X}'}(\Delta_{Л,\overline{X}}) = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X}'(\overline{X}), \quad (19)$$

где $\delta_Л$ – относительное значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, %.

13.4.4 Реализация решающего правила контроля

$$К_К \leq К \quad (20)$$

При невыполнении условия (20) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (20) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

13.4.5 Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в документах лаборатории.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

Приготовление основного раствора и аттестованных растворов НПАВ в воде

А.1 Приготовление раствора НПАВ с массовой концентрацией 100 мг/дм^3

Раствор НПАВ готовят из ГСО 7421-97 состава раствора неонола АФ 9-12 в соответствии с инструкцией.

Ампулу снаружи обмывают дистиллированной водой. В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 устанавливают фиксанальную или обычную химическую воронку диаметром (9 – 10) см со вставленным в неё стеклянным бойком с утолщением. Вскрывают ампулу со стандартным образцом (срезают верхнюю часть ампулы) и переливают содержимое в колбу при помощи стеклянного бойка. Затем ампулу тщательно промывают изнутри дистиллированной водой в количестве, равном шестикратному объёму ампулы, после чего ампулу удаляют, споласкивают боёк, воронку, последовательно вынимая их из колбы. Раствор в колбе разбавляют водой до метки. Содержимое в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация полученного раствора в воде 100 мг/дм^3.

Для контроля точности готовят аттестованные растворы в соответствии с диапазоном определяемых массовых концентраций НПАВ в воде.

А.2 Приготовление аттестованных растворов НПАВ для расчёта поправочного коэффициента ($К_{извл}$)

А.2.1 Приготовление аттестованного раствора НПАВ с массовой концентрацией 0,05 мг/дм^3 в воде

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 0,5 см^3 раствора массовой концентрации 100 мг/дм^3 и помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3. Содержимое в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Массовая концентрация полученного раствора в воде 0,05 мг/дм^3. Относительная погрешность приготовления растворов не превышает 2 %.

А.2.2 Приготовление аттестованного раствора НПАВ с массовой концентрацией 0,1 мг/дм^3 в воде

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1 см^3 раствора массовой концентрации 100 мг/дм^3 и помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3. Содержимое в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Массовая концентрация полученного раствора в воде 0,1 мг/дм^3. Относительная погрешность приготовления растворов не превышает 2 %.

А.2.3 Приготовление аттестованного раствора НПАВ с массовой концентрацией 0,5 мг/дм^3 в воде

Пипеткой вместимостью 5 см^3 отбирают 5 см^3 раствора массовой концентрации 100 мг/дм^3 и помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3. Содержимое в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Массовая концентрация полученного раствора в воде 0,5 мг/дм^3. Относительная погрешность приготовления растворов не превышает 2 %.

Для построения графика каждый аттестованный раствор анализируют в соответствии с методикой измерений по 10.2.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

Расчёт поправочного коэффициента (коэффициента извлечения)

Для получения поправочного коэффициента ($К_{извл}$) готовят не менее 3-х аттестованных растворов в воде, содержащих 0,05 мг/дм^3; 0,10 мг/дм^3; 0,50 мг/дм^3 НПАВ (Приложение А). Каждый аттестованный раствор анализируют в соответствии с методикой измерений по 10.2 не менее 3 раз. Полученные результаты анализа за вычетом содержания НПАВ в холостой пробе используют для построения графика зависимости С(задано) – С(найдено). Пример графика представлен на рисунке Б.1. Для обработки результатов и построения графика рекомендуется применять программу Microsoft Excel (метод наименьших квадратов).

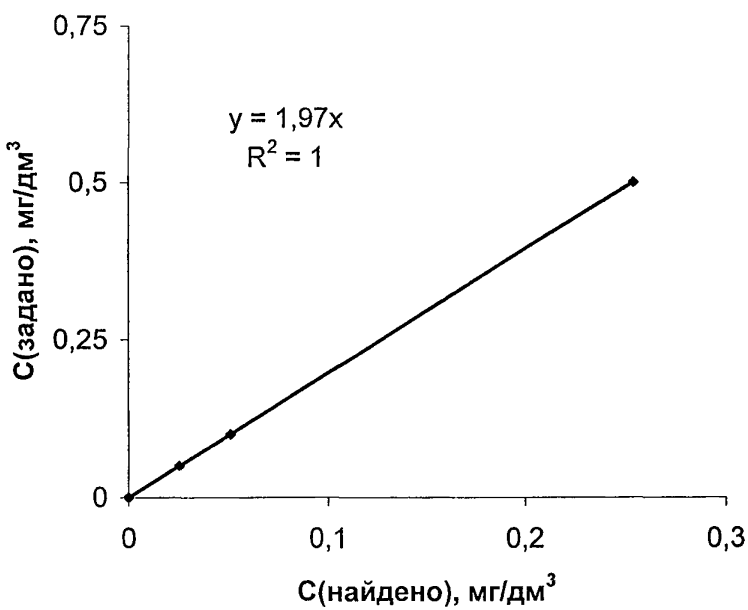

Рисунок Б.1 – Пример графика зависимости С(задано) – С(найдено) для определения поправочного коэффициента.

Библиография

[1] ТУ 4215-011-39120772-2009 Концентратомер КН-3. Технические условия.

[2] ТУ 4215-010-39120772-2009 Концентратомер КН-2м. Технические условия.

[3] ИШВЖ.004 ТУ Концентратомер КН-2. Технические условия.

[4] ТУ 79-337-72 Печь муфельная ПМ-8. Технические условия.

[5] ТУ 2631-027-4449317-98 Углерод четырёххлористый (тетрахлорметан) химически чистый для экстракции из водных сред. Технические условия.

[6] ТУ 6-09-4521-77 Гексан для хроматографии химически чистый.

[7] ТУ 6-09-4326-76 Ацетонитрил для хроматографии химически чистый.

[8] ТУ 6-09-1678-95 Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты). Технические условия.

УДК 535.243

Ключевые слова: массовая концентрация, неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ), питьевая вода, природная вода, сточная вода, метод ИК-спектрофотометрии

Руководитель разработки:
Директор ООО «ПЭП «СИБЭКОПРИБОР»
Ю.Г. Василенко
« 12 » января 2017 г.

Исполнители:
Главный метролог ООО «ПЭП «СИБЭКОПРИБОР
Г.Н. Орнацкая
« 12 » января 2017 г.

Соисполнители:
Руководитель разработки:
Заведующий лабораторией комплексных соединений Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
И.В. Миронов
« 12 » января 2017 г.

Старший научный сотрудник лабораторией комплексных соединений Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
В.В. Коковкин
« 12 » января 2017 г.

УТВЕРЖДЕНА	Количественный химический анализ вод. Методика (метод) измерений массовой концентрации неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) в пробах питьевых, природных и сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратомеров серии КН	МУ 08-47/393	«18» января 2017 г.

Руководитель предприятия-разработчика
Директор ООО «ПЭП «СИБЭКОПРИБОР»
Ю.Г. Василенко
« 12 » января 2017 г.

TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30

gost.e-ecolog.ru
e-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО
ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ
№ 08–47/393.01.00143-2013.2017

Количественный химический анализ вод. Методика (метод) измерений массовой концентрации неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) в пробах питьевых, природных и сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратомеров серии КН,

разработанная обществом с ограниченной ответственностью «Производственно-экологическое предприятие «СИБЭКОПРИБОР» (630058, г. Новосибирск, ул. Русская, д. 41)

и регламентированная в МУ 08–47/393 Количественный химический анализ вод. Методика (метод) измерений массовой концентрации неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) в пробах питьевых, природных и сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратомеров серии КН, 2017 г, 30 с.

аттестована в соответствии с ФЗ № 102 «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных исследований методики измерений.

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям.

Показатели качества методики приведены в Приложении 1.

Проректор по научной работе и инновациям А.Н. Дьяченко

Директор Центра метрологии М.Н. Селехова

Дата выдачи: 27.02.2017 г.

Приложение 1

Показатели качества методики измерений массовой концентрации неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) в пробах питьевых, природных и сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратомеров серии КН:

Таблица 1 - Диапазон измерений, относительные значения показателей повторяемости, воспрозводимости и точности методики при доверительной вероятности Р=0,95

Диапазон измерений, (массовая концентрация), мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости[1)] (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности[2)] (границы относительной погрешности при доверительной вероятности Р=0,95), ±δ,%
питьевая вода			
От 0,05 до 0,1 включ.	9	13	26
Св. 0,1 до 1,0 включ.	6	10	20
природная и сточные воды			
От 0,05 до 0,1 включ.	13	17	34
Св. 0,1 до 1,0 включ.	8	15	30
Св. 1 до 10 включ.	6	10	20
Св. 10 до 100 включ.	5	9	18

[1)]Значение показателя воспроизводимости установлено на основе результатов межлабораторного эксперимента.

[2)]Соответствует относительному значению расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2.

Таблица 2 – Диапазон измерений, относительные значения пределов повторяемости при доверительной вероятности Р=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости), *r*, %
питьевая вода	
От 0,05 до 0,10 включ.	25
Св. 0,1 до 1,0 включ.	17
природная и сточные воды	
От 0,05 до 0,10 включ.	36
Св. 0,1 до 1,0 включ.	22
Св. 1 до 10 включ.	17
Св. 10 до 100 включ.	14

Таблица 3 – Диапазон измерений, относительные значения пределов воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
питьевая вода	
От 0,05 до 0,1 включ.	36
Св. 0,1 до 1,0 включ.	28
природная и сточные воды	
От 0,05 до 0,10 включ.	48
Св. 0,1 до 1,0 включ.	42
Св. 1 до 10 включ.	28
Св. 10 до 100 включ.	25

gost.e-ecolog.ru