МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии
и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.487-
2011

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФЕНОЛА, АЛКИЛФЕНОЛОВ И МОНОХЛОРФЕНОЛОВ В ВОДАХ.
Методика измерений газохроматографическим методом

Ростов-на-Дону
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук, Ю.А. Андреев, О.А. Михайленко

3 СОГЛАСОВАН с ФГБУ «НПО «Тайфун» 08.09.2011
и УМЗА Росгидромета 27.10.2011

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 28.10.2011

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ», свидетельство об аттестации методики измерений № 487.01.00175-2010 от 15.07.2010

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.487-2011 от 08.10.2011

7 ВЗАМЕН РД 52.24.487-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации фенола, алкилфенолов и монохлорфенолов в водах газохроматографическим методом»

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2011

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам 4
4.1 Средства измерений и вспомогательные устройства 4
4.2 Реактивы и материалы 7
5 Метод измерений 8
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 9
7 Требования к квалификации операторов 9
8 Требования к условиям измерений 9
9 Отбор и хранение проб 10
10 Подготовка к выполнению измерений 10
10.1 Приготовление растворов и реактивов 10
10.2 Приготовление градуировочных растворов фенолов 11
10.3 Приготовление растворов внутренних стандартов (нафталина и дибензила) 13
10.4 Приготовление фильтра для очистки воздуха 14
10.5 Подготовка хроматографа 15
10.6 Выполнение холостого опыта 15
10.7 Определение времени удерживания и коэффициентов пересчета индивидуальных фенолов по отношению к внутреннему стандарту 15
11 Порядок выполнения измерений 19
11.1 Выполнение измерений при массовой концентрации фенолов 20 мкг/дм^3 и менее 19
11.2 Выполнение измерений при массовой концентрации фенолов более 20 мкг/дм^3 21
11.3 Хроматографирование экстрактов 21
12 Обработка результатов измерений 21
13 Оформление результатов измерений 23
14 Контроль точности результатов измерений 23
14.1 Общие положения 23
14.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 24
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 25
Приложение А (рекомендуемое) Очистка и регенерация растворителей 26
Приложение Б (обязательное) Методика приготовления аттестованных растворов индивидуальных фенолов АР-ФН-Х для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации фенолов газохроматографическим методом 28

Введение

Фенолы — производные бензола с одной или несколькими гидроксильными группами, при этом один или несколько атомов водорода в ядре могут быть замещены на другие радикалы и группы. Группа моногидроксипроизводных бензола, объединяемая термином «летучие фенолы», включает в себя ряд соединений, перегоняющихся с водяным паром. Обычно к ним относят собственно фенол (гидроксибензол), метилфенолы (крезолы), диметилфенолы (ксиленолы), этилфенолы, гваякол, монохлорфенолы и некоторые другие производные фенола с небольшими алкильными радикалами или другими заместителями.

Фенолы в незначительном количестве могут образовываться в природных водах в результате естественных процессов метаболизма водных организмов, при биохимическом распаде и трансформации органических веществ, в том числе высокомолекулярных веществ природного происхождения – гуминовых и фульвокислот, лигнина. При отмирании некоторых видов растений и водорослей содержащиеся в них прижизненно клеточные фенолы также могут поступать в воду, особенно в период цветения. Содержание фенолов в незагрязненных поверхностных водах, как правило, не превышает 0,3 мкг/дм^3. Повышение содержания фенолов свидетельствует о загрязнении водного объекта.

Основными источниками антропогенного поступления фенолов в водные объекты являются сточные воды многих отраслей промышленности – химической, коксо- и нефтехимической, лесохимической, текстильной, целлюлозно-бумажной, лакокрасочной, производства пластмасс и др. Многие фенолы являются сырьем для получения физиологически активных веществ – бактерицидов, инсектицидов, фунгицидов. Физиологическая активность фенолов возрастает при введении в ароматический радикал различных заместителей, например, галогена, нитрогрупп или алкильного остатка. В сельском хозяйстве активно используются ядохимикаты (пестициды) на основе нитрофенолов, крезолов и хлорфенолов. Производные фенола используются в качестве антисептиков для неметаллических материалов и дезинфекционных средств для обработки древесины.

Фенолы являются слабыми кислотами, в водах они могут находиться в растворенном состоянии как в виде фенолятов, так и свободных фенолов.

Фенолы являются неустойчивыми веществами, они сравнительно легко окисляются химическим путем и подвергаются биохимической деградации. Вследствие этого даже в загрязненных водах в существенных концентрациях они могут наблюдаться лишь при дефиците кислорода, при низких температурах, а также при отсутствии фенолразрушающих бактерий либо условий для их жизнедеятельности. Одним из наименее

устойчивых одноатомных фенолов является сам фенол, большинство его производных более устойчивы.

Попадание фенолов в природные воды оказывает неблагоприятное воздействие на гидрохимический режим водного объекта – уменьшается содержание кислорода, увеличивается цветность, окисляемость; в результате химической и биохимической деструкции фенолов могут образоваться соединения более токсичные, чем сами фенолы. Фенолы опасны для гидробионтов. При большой концентрации они проявляют токсическое действие. Систематическое загрязнение воды фенолами даже при низких концентрациях приводит к появлению у рыб характерного фенольного привкуса, вследствие чего они теряют потребительскую ценность. При использовании воды, загрязненной фенолами, для получения питьевой воды с применением хлорирования могут образоваться хлорпроизводные фенола, обладающие характерным «аптечным» запахом и неприятным привкусом даже при очень низких концентрациях (1 мкг/дм^3), поэтому содержание фенола и его производных в природных водах нормируют.

Предельно-допустимые концентрации (ПДК) для ряда фенольных соединений приведены в таблице 1. Для других производных ПДК не установлены.

Таблица 1 — Предельно допустимые концентрации фенолов в природных водах

Соединение	ПДК в воде водных объектов рыбохозяйственного значения, мг/дм^3	Соединение	ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, мг/дм^3
Фенол (гидроксибензол)	0,001	Фенол (гидроксибензол)	0,001* 0,1
2-метилфенол	0,003	3-метилфенол	0,004
3,5-диметилфенол	0,01	4-метилфенол	0,004
2,4,6-триметилфенол	0,01	диметилфенол	0,25
2-хлорфенол	0,0001	2 (4) - пропилфенол	0,01
		хлорфенол	0,001
* При условии применения хлора для обеззараживания на станциях водоподготовки (водоочистки).			

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФЕНОЛА, АЛКИЛФЕНОЛОВ И МОНОХЛОРФЕНОЛОВ В ВОДАХ. Методика измерений газохроматографическим методом

Дата введения – 2011-12-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации фенола, алкилфенолов (метилфенолов, диметилфенолов, этилфенолов, гваякола) и монохлорфенолов (далее – фенолов) в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,5 до 500 мкг/дм^3 газохроматографическим методом.

1.2 Допускается выполнение измерений в пробах с массовой концентрацией фенолов, превышающей 500 мкг/дм^3 при соответствующем разбавлении водной пробы или уменьшении степени концентрирования гексанового экстракта, подвергаемого газохроматографическому анализу.

1.3 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

1.4 При наличии соответствующих стандартных образцов или препаратов гарантированной степени чистоты с помощью настоящей методики могут быть также определены монохлорпроизводные метилфенолов, этилфенолов и диметилфенолов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

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

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

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4 и Б.3, Б.4 (приложение Б).

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при выполнении измерений с предварительным концентрированием водной пробы при принятой вероятности P=0,95

Соединение	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Фенол	От 0,5 до 20,0 включ.	0,1+0,023·X	0,1+0,035·X	0,089·X	0,1+0,15·X
2-метилфенол	От 0,5 до 20,0 включ.	0,1+0,027·X	0,1+0,040·X	0,1+0,075·X	0,2+0,13·X
3-метилфенол, 4-метилфенол	От 0,5 до 10,0 включ. Св.10,0 до 20,0 включ.	0,1+0,029·X 0,1+0,029·X	0,1+0,043·X 0,1+0,043·X	0,12·C 1,2	0,1+0,17·X 2,0
2-этилфенол, 3-этилфенол, 4-этилфенол	От 0,5 до 5,0 включ. Св.5,0 до 20,0 включ.	0,037·X 0,037·X	0,055·X 0,055·X	0,11·X 0,4+0,025·X	0,1+0,18·X 0,4+0,10·X

Соединение	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
2-хлорфенол, 3-хлорфенол, 4-хлорфенол	От 0,5 до 20,0 включ. Св.10,0 до 20,0 включ.	0,1+0,030·X 0,1+0,030·X	0,1+0,044·X 0,1+0,044·X	0,1+0,090·X 1,0	0,1+0,15·X 1,9
2,5-диметилфенол, 2,3-диметилфенол, 2,6-диметилфенол, 3,5-диметилфенол,	От 0,5 до 20,0 включ.	0,038·X	0,053·X	0,1+0,052·X	0,1+0,11·X
3,4-диметилфенол, 2,4-диметилфенол	От 0,5 до 20,0 включ.	0,1+0,033·X	0,1+0,049·X	0,1+0,036·X	0,2+0,10·X
Гваякол	От 0,5 до 20,0 включ.	0,1+0,031·X	0,1+0,046·X	0,11·X	0,1+0,17·X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией фенолов свыше 500 мкг/дм^3 при соответствующем изменении объема водной пробы или гексанового экстракта, погрешность измерения не превышает значений, рассчитанных по зависимостям, приведенным в таблице 3 .

Предел обнаружения фенолов газохроматографическим методом 0,2 мкг/дм^3.

Таблица 3 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при выполнении измерений без концентрирования водной пробы при принятой вероятности P=0,95

Соединение	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Фенол	От 20 до 500 включ.	2+0,015·X	2+0,022·X	1+0,060·X	3+0,089·X
2-метилфенол 3-метилфенол, 4-метилфенол	От 20 до 500 включ.	2+0,004·X	3+0,006·X	1+0,019·X	5+0,019·X
2-этилфенол, 3-этилфенол, 4-этилфенол	От 20 до 500 включ.	1+0,015·X	1+0,021·X	0,064·X	1+0,090·X

Соединение	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
2-хлорфенол, 3-хлорфенол, 4-хлорфенол	От 20 до 500 включ.	2+0,012·X	3+0,017·X	2+0,054·X	4+0,076·X
2,5-диметилфенол, 2,3-диметилфенол, 2,6-диметилфенол, 3,5-диметилфенол,	От 20 до 500 включ.	1+0,019·X	1+0,028·X	0,064·X	1+0,10·X
3,4-диметилфенол, 2,4-диметилфенол	От 20 до 500 включ.	1+0,021·X	1+0,031·X	0,027·X	2+0,066·X
Гваякол	От 20 до 500 включ.	1+0,023·X	1+0,035·X	2+0,083·X	3+0,13·X

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам

4.1 Средства измерений и вспомогательные устройства

4.1.1 Хроматограф газовый Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2, Цвет-800, или другой с пламенно-ионизационным детектором.

4.1.2 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

4.1.3 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 с пределом взвешивания 200 г.

4.1.4 Стандартные образцы (далее СО): фенола кристаллического ГСО 7101-94 с массовой долей основного вещества не менее 99 %; 2-метилфенола ER-SPH 6, 3-метилфенола ER-SPH 8, 4-метилфенола ER-SPH 7, 2,6-диметилфенола ER-SPH 5, гваякола ER-SPH 3 с массовой долей основного вещества не менее 98,5 %.

4.1.5 Термометры лабораторные по ТУ 25-2021.007-88: с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23, длиной нижней части термометра 60 мм, диапазоном измерения температур от 0 °С до 150 °С и ценой деления

шкалы 0,5 °С; с взаимозаменяемым конусом КШ 19/26, длиной нижней части термометра 60 мм, диапазоном измерения температур от 0 °С до 250 °С и ценой деления шкалы 1 °С.

4.1.6 Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 вместимостью 10 мм^3 — 2 шт.

4.1.7 Секундомер по ТУ 25.1894.003-90 – 1 шт.

4.1.8 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см^3 – 5 шт., 50 см^3 – 16 шт.

4.1.9 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91, вместимостью: 0,5 см^3 — 2 шт., 1 см^3 – 11 шт., 2 см^3 – 20 шт., 5 см^3 – 18 шт., 10 см^3 – 2 шт.

4.1.10 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см^3 – 2 шт., 25 см^3 – 3 шт., 50 см^3 – 6 шт., 250 см^3 – 2 шт.

4.1.11 Цилиндры мерные исполнения 1 или мензурки по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 500 см^3 – 1 шт., 1000 см^3 – 2 шт.

4.1.12 Микропробирки конические градуированные вместимостью 2 см^3 (рисунок 1) или виалы (микрореакционные сосуды) с коническим дном, градуированные (импортные) - 20 шт.

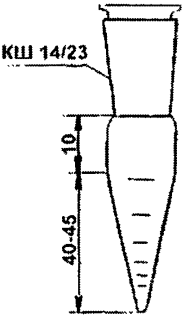


Рисунок 1 - Микропробирка коническая градуированная

4.1.13 Колонки кварцевые капиллярные длиной 25-30 м, диаметром 0,32 мм с толщиной плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм, с неподвижной фазой низкой или средней полярности (например, SE-54, DB-5, HP-5, HP-50+,HP-1701) - 1 шт.; с высокополярной неподвижной фазой (например, ПЭГ 20М, Carbowax) - 1 шт.

4.1.14 Колбы типа Кн исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 14/23 и пришлифованной пробкой по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см^3 – 10 шт.

4.1.15 Воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см^3 – 7 шт., 250 см^3 – 3 шт., 1000 см^3 – 4 шт.

4.1.16 Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 10 шт., 75 мм – 2 шт.

4.1.17 Стаканы, тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82, вместимостью: 50 $см^3$ – 10 шт., 250 $см^3$ – 2 шт., 600 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 2 шт.

4.1.18 Установка из стекла группы ТС для перегонки растворителей (круглодонная колба типа К-1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 $см^3$, дефлегматор длиной 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82.

4.2.19 Установка из стекла для получения бидистиллированной воды (плоскодонная колба типа П, исполнения 1, ТХС, с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 $см^3$, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82.

4.1.20 Выпарительная чашка № 4 - 5 по ГОСТ 9147-80 - 1 шт.

4.1.21 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-19/9 – 10 шт., СВ-24/10– 1 шт.

4.1.22 Пипетки Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 10 шт.

4.1.23 Палочки стеклянные: диаметром 3-4 мм, длиной 13-15 см – 20 шт.; диаметром 4-5 мм, длиной 25 см – 1 шт.

4.1.24 Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

4.1.25 Склянка для промывания газов типа СПТ по ГОСТ 25336-82.

4.1.26 Капельницы с клювиком и тубусом с полиэтиленовой пробкой по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 $см^3$ — 2 шт.

4.1.27 Колба для перегонки тип КП исполнение 1 (колба Вюрца) по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 $см^3$ — 1 шт.

4.1.28 Флаконы с навинчивающимися пробками и полиэтиленовыми вкладышами, номинальной вместимостью 50 $см^3$ для хранения аттестованных растворов и экстрактов.

4.1.29 Склянки (в том числе темного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью 0,25; 0,5 и 1 $дм^3$ с притертыми или завинчивающимися пробками.

4.1.30 Посуда полиэтиленовая для хранения растворов вместимостью 0,5 $дм^3$.

4.1.31 Генератор водорода любого типа, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80.

4.1.32 Микрокомпрессоры аквариумные любого типа – 2 шт.

4.1.33 Баня водяная.

4.1.34 Баня песчаная.

4.1.35 Колбонагреватели любой марки для колб вместимостью 50 $см^3$ и 1000 $см^3$.

4.1.36 Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

4.1.37 Муфельная печь с регулируемым нагревом любого типа.

4.1.38 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.39 Холодильник бытовой.

4.1.40 Трубки соединительные фторопластовые.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Препараты фенолов:

- фенол по ТУ 6-09-40-90, ч.д.а.;
- 2-метилфенол (о-крезол) по ТУ 6-09-2443-77, ч.;
- 3-метилфенол (м-крезол) по ТУ 6-09-3772-82, ч.;
- 4-метилфенол (п-крезол) по ТУ 6-09-2444-77, ч.;
- 2,4-диметилфенол (2,4-ксиленол) по ТУ 6-09-07-877-86, ч.;
- 2-хлорфенол по ТУ 6-09-2875-77, ч.;
- 4-хлорфенол по ТУ 6-09-1788-77, ч.;
- 2-этилфенол по ТУ 6-09-15-94-74, ч.;
- 3-этилфенол по ТУ 6-09-15-368-78, ч.;
- 4-этилфенол по ТУ 6-09-15-106-74, ч.,
- гваякол (2-метоксифенол) импортный с массовой долей основного вещества в препарате не менее 98,5 %;
- 3-хлорфенол импортный с массовой долей основного вещества в препарате не менее 98,5 %;
- 2,3-диметилфенол (2,3-ксиленол) импортный с массовой долей основного вещества в препарате не менее 98,5 %;
- 2,5-диметилфенол (2,5-ксиленол) импортный с массовой долей основного вещества в препарате не менее 98,5 %;
- 2,6- диметилфенол (2,6-ксиленол) импортный с массовой долей основного вещества в препарате не менее 98,5 %;
- 3,4- диметилфенол (3,4-ксиленол) импортный с массовой долей основного вещества в препарате не менее 98,5 %;
- 3,5- диметилфенол (3,5-ксиленол) импортный с массовой долей основного вещества в препарате не менее 98,5 %.

4.2.2 н-Гексан (далее – гексан) по ТУ 2631-003-05807999-98, х. ч.

4.2.3 Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

4.2.4 Эфир бутиловый уксусной кислоты (бутилацетат) по ГОСТ 22300-76, х.ч.

4.2.5 Хлороформ (трихлорметан) по ТУ 2631-066-44493179-01, х.ч.

4.2.6 Ангидрид уксусный по ГОСТ 5815-77, ч.д.а.

4.2.7 Нафталин по ТУ 6-09-2200-77, х.ч.

4.2.8 Дибензил по ТУ 6-09-06-511-75, ч.

4.2.9 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

4.2.10 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а. (допустимо ч.).

4.2.11 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, х.ч., или калия гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363-80, ч.д.а.

4.2.12 Натрий сернокислый (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а. (допустимо ч.).

4.2.13 Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, ч.д.а.

4.2.14 Натрий сернистокислый (сульфит натрия) по ГОСТ 195-77, ч.д.а.

4.2.15 Натрий углекислый (карбонат натрия) по ГОСТ 83-79, ч.д.а.

4.2.16 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.17 Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

4.2.18 Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

4.2.19 Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76.

4.2.20 Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87.

4.2.21 Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5-6 мм.

4.2.22 Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации фенолов основано на извлечении их из воды бутилацетатом в присутствии высаливателя, реэкстракции фенолов щелочью, ацилировании уксусным ангидридом, экстракции ацетильных производных гексаном и последующем газохроматографическом определении на хроматографе, снабженном кварцевой капиллярной колонкой и пламенно-ионизационным детектором. При анализе проб с концентрацией фенолов более 20 мкг/дм^3 стадии экстракции бутилацетатом и реэкстракции раствором щелочи исключаются.

Идентификацию индивидуальных фенолов проводят по временам удерживания. В случае неоднозначной идентификации используют две колонки разной полярности.

Расчет количественного содержания фенолов осуществляют по высотам или площадям их пиков на хроматограмме с использованием внутреннего стандарта.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации фенолов в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3, 4-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Оператор, выполняющий измерения на хроматографе должен знать правила безопасности при работе с электрооборудованием, сжатыми и горючими газами.

6.5 Работу с препаратами фенолов следует проводить в вытяжном шкафу с использованием средств индивидуальной защиты - очков, резиновых перчаток и фартука. При попадании фенолов на кожу, их следует немедленно снять ватным тампоном, обильно смоченным этиловым спиртом, затем тщательно промыть водой с мылом.

6.6 Непригодные к использованию растворы фенолов сливают в канализацию, разбавляя большим объемом воды.

6.7 Сливы органических растворителей собирают в специальную тару и затем регенерируют или утилизируют согласно установленным правилам.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 3 лет, владеющие техникой газохроматографического анализа и освоившие методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (20±5) °С ;

- атмосферное давление от 84,0 до106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока (50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы отбирают в склянки вместимостью 1 $дм^3$ с притертыми стеклянными или завинчивающимися пробками с плотными полиэтиленовыми вкладышами. Экстракция проб должна быть выполнена в течение 4 ч с момента отбора пробы.

При необходимости более длительного хранения пробы консервируют добавлением 1,8 $см^3$ раствора серной кислоты 1:1, 0,5 г сульфата меди и 0,5 г сульфита натрия на 1 $дм^3$ воды. Законсервированные таким образом пробы можно хранить в темном прохладном месте две недели.

Хранение проб в течение 30 дней возможно в виде бутилацетатных экстрактов во флаконах с завинчивающимися пробками с плотным полиэтиленовым вкладышем или колбах с притертыми пробками вместимостью 50 $см^3$. Хранить экстракты следует в холодильнике.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор серной кислоты 1:1

К 250 $см^3$ дистиллированной воды в термостойком стакане вместимостью 1000 $см^3$ осторожно при непрерывном перемешивании прибавляют 250 $см^3$ концентрированной серной кислоты. После охлаждения раствор переносят в толстостенную склянку с притертой или полиэтиленовой пробкой.

10.1.2 Раствор гидроксида натрия или калия, 1 моль/$дм^3$

Растворяют 40 г гидроксида натрия или 56 г гидроксида калия в 1 $дм^3$ бидистиллированной воды. Раствор хранят в стеклянной посуде с завинчивающейся полиэтиленовой пробкой не более 1 мес.

10.1.3 Раствор гидроксида натрия или калия, 5 моль/$дм^3$

Растворяют 100 г гидроксида натрия или 140 г гидроксида калия в 480 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде.

10.1.4 Раствор сульфата меди, 50 г/дм^3

Растворяют 10 г сульфата меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) в 200 см^3 дистиллированной воды.

10.1.5 Уксусный ангидрид

Помещают 50 см^3 уксусного ангидрида в чистую сухую делительную воронку, добавляют 20 см^3 чистого гексана и встряхивают в течение 2 мин. После расслоения фаз уксусный ангидрид (нижний слой) сливают в чистую сухую колбу с хорошо притертой пробкой. Хранят очищенный уксусный ангидрид при комнатной температуре в темном месте не более 10 дней. Уксусный ангидрид следует оберегать от попадания посторонних веществ, особенно воды или раствора щелочи.

10.1.6 Очистка и регенерация растворителей

Степень чистоты растворителей контролируют холостым опытом. Для очистки гексана и хлороформа используют одно-двукратную перегонку в установке с дефлегматором. Очистка и регенерация бутилацетата и регенерацию хлороформа приведена в приложении А.

10.1.7 Сульфат натрия, безводный

Сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при температуре от 450 °С до 500 °С в течение от 5 до 6 ч. Хранят в склянке с притертой пробкой.

10.1.8 Вода бидистиллированная

Для получения бидистиллированной воды в перегонную колбу наливают дистиллированную воду, добавляют 0,1 г перманганата калия на 1 дм^3 воды и несколько капель концентрированной серной кислоты. Колбу нагревают, кипятят 15 мин, затем перегоняют. Первую порцию отгона отбрасывают (не менее 50 см^3), оставляя после перегонки в колбе около 10 % от первоначального объема дистиллированной воды. Хранят бидистиллированную воду в склянке с притертой стеклянной или завинчивающейся полипропиленовой пробкой.

10.2 Приготовление градуировочных растворов фенолов

10.2.1 Градуировочные растворы фенолов готовят из СО или соответствующих реактивов гарантированной степени чистоты.

Приготовление аттестованных растворов индивидуальных фенолов из СО, содержащих сухие вещества, или реактивов гарантированной степени чистоты проводят в соответствии с приложением Б. СО, содержащие растворы фенолов в спирте (метаноле, этаноле или изопропано-

ле) непосредственно используют для приготовления основного раствора смеси фенолов.

10.2.2 Для приготовления основного раствора смеси фенолов с массовой концентрацией каждого соединения 100 мкг/см^3 рассчитывают объем аттестованного раствора индивидуального фенола, необходимый для приготовления 50 см^3 смеси, по формуле

$$V = \frac{100 \cdot 50}{C \cdot 1000}, \quad (1)$$

где V - объем аттестованного раствора индивидуального фенола, см^3;

C - массовая концентрация индивидуального фенола в аттестованном растворе, мг/см^3.

Рассчитанный объем раствора каждого фенола помещают в одну мерную колбу вместимостью 50 см^3, затем доводят до метки ацетоном и перемешивают. Хранят в холодильнике во флаконе с плотно закрывающейся пробкой не более 3 мес.

Поскольку ряд производных фенола имеют одинаковые времена удерживания на тех или иных колонках, следует готовить 2-3 смеси так, чтобы в каждой смеси присутствовали вещества с разными временами удерживания. В таблице 5 приведены примерные времена удерживания ряда производных фенола относительно нафталина на колонках с неподвижной фазой SE-54 и НР-1701 и относительно дибензила на колонке с неподвижной фазой ПЭГ 20М, однако для каждой конкретной колонки они должны быть установлены отдельно.

Таблица 5 - Относительное время удерживания производных фенола по отношению к нафталину на колонках SE-54 и НР-1701 и по отношению к дибензилу на колонке ПЭГ 20М при программировании температуры

Соединение	Относительное время удерживания, с		
	SE-54	НР-1701	ПЭГ 20М
Фенол	- 122	- 96	-335
2-метилфенол	- 47	- 20	-287
3-метилфенол	- 20	-	-259
4-метилфенол	- 15	+9	-253
Нафталин	0	0	-253
2-хлорфенол	+ 16	-	-176
2-этилфенол	+ 27	-	-241
3-хлорфенол	+ 40	-	-164
4-хлорфенол	+ 46	+72	-146
2,6-диметилфенол	+23	+42	-
2,5-диметилфенол	+ 50	+ 47	-218
2,4-диметилфенол	+55	+75	-140

Соединение	Относительное время удерживания, с		
	SE-54	HP-1701	ПЭГ 20М
3,5- диметилфенол	+ 74	+ 88	-186
Гваякол	+ 75	-	-83
2,3-диметилфенол	+76	+68	-
4-этилфенол	+ 76	+ 92	-189
3,4-диметилфенол	+104	+104	-138

10.2.3 Для приготовления градуировочного раствора смеси фенолов с массовой концентрацией каждого соединения 4,0 мкг/см^3 отбирают пипеткой 1,0 см^3 основного раствора смеси фенолов, помещают его в мерную колбу вместимостью 25 см^3, доводят до метки ацетоном и перемешивают. Хранят в холодильнике в течение недели.

10.3 Приготовление растворов внутренних стандартов (нафталина и дибензила)

10.3.1 Для приготовления основных растворов внутренних стандартов взвешивают в бюксе 0,10 г нафталина или дибензила с точностью до четвертого знака после запятой. Растворяют навески в ацетоне, количественно переносят их в мерные колбы вместимостью 50 см^3, доводят ацетоном до метки и перемешивают. Переносят растворы во флаконы с плотными полиэтиленовыми вкладышами и хранят в холодильнике не более 6 мес.

Массовую концентрацию нафталина и дибензила в полученных растворах $C_{ст}$, мг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_{ст} = \frac{m \cdot 1000}{V}, \quad (2)$$

где m - навеска нафталина или дибензила, г;

V - вместимость мерной колбы, см^3.

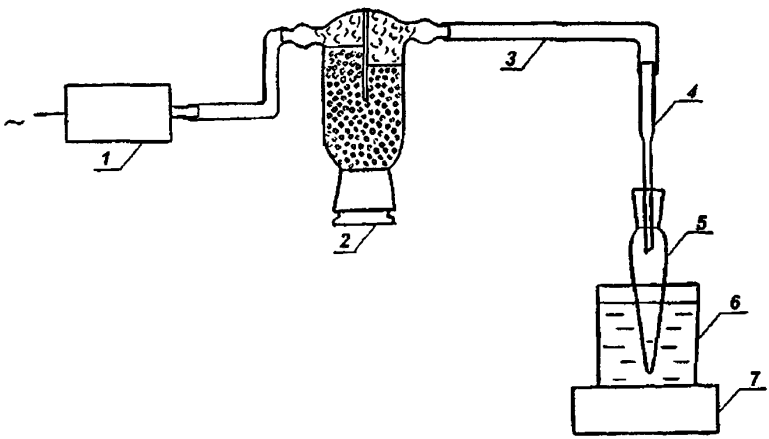
10.3.2 Для приготовления промежуточного раствора внутренних стандартов с массовой концентрацией каждого 100 мкг/см^3 по формуле, аналогичной формуле (2) рассчитывают объемы основных растворов нафталина и дибензила, которые необходимо взять для приготовления 50 см^3 смеси. Рассчитанные объемы основных растворов нафталина и дибензила помещают в одну мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят до метки ацетоном и перемешивают. Хранят не более 3 мес. в холодильнике во флаконе с плотно закрывающейся пробкой.

10.3.3 Для приготовления рабочего раствора внутренних стандартов с массовой концентрацией каждого 4,0 мкг/см^3 отбирают пипеткой 1,0 см^3 раствора смеси внутренних стандартов с массовой концентрацией 100 мкг/см^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 25 см^3, до-

водят до метки ацетоном и перемешивают. Хранят в холодильнике в течение недели.

10.4 Приготовление фильтра для очистки воздуха

Для очистки воздуха при упаривании экстрактов его пропускают через фильтр с активным углем. В качестве фильтра применяют склянку для очистки газов СПТ. Входной и выходной отростки склянки заполняют медицинской ватой (входной толщиной около 2 см, выходной – около 4 см), наполняют склянку активным углем доверху и закрывают пробкой. Уровень активного угля не должен доходить до выходного отростка примерно на 2 см. После этого входной отросток склянки соединяют с аквариумным микрокомпрессором, а выходящий из выходного отростка очищенный воздух используют для отдувки растворителя. На выходной отросток надевают фторопластовую трубку необходимой длины, в другой конец которой вставляют стеклянный капилляр (пипетку Пастера), как показано на рисунке 2.



1 – микрокомпрессор; *2* – фильтр с активным углем;
3 – фторопластовая соединительная трубка; *4* – капилляр;
5 – микропробирка или виала; *6* –песчаная или водяная баня;
7 –*нагреватель (электроплитка)*

Рисунок 2 – Схема установки для упаривания экстрактов

10.5 Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа к работе осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации.

Режим работы для определения фенолов устанавливают следующий:

- температура испарителя .....250 °С;
- температура детектора .....280 °С,
- температура колонки 50 °С в течение 2 мин, затем программирование температуры со скоростью 10 °/мин до 260 °С при работе с колонкой SE-54 и до 220 °С при работе с колонкой ПЭГ 20М с последующей изотермой при 220 °С в течение 5 мин;
- расход газа-носителя (водорода) через колонку от 1,6 до 1,8 $см^3$/мин;
- деление потока.....(1:8) – (1:10);
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца)..... от 600 до 800 мм/ч.

10.6 Выполнение холостого опыта

Перед анализом проб природной воды следует проверить чистоту используемых растворов и реактивов. Для этого берут 0,80 $дм^3$ бидистиллированной воды и проводят с ней все операции, описанные в разделе 11. Количество внутреннего стандарта при выполнении холостого опыта составляет от 1,0 до 2,0 мкг, объем хроматографируемого экстракта – от 50 до 70 $мм^3$.

Если на хроматограмме холостой пробы отсутствуют пики, совпадающие по времени выхода с определяемыми фенолами, то все растворы и реактивы могут использоваться для анализа. В противном случае следует выяснить, какой из реактивов вносит загрязнение и очистить или заменить его.

10.7 Определение времени удерживания и коэффициентов пересчета индивидуальных фенолов по отношению к внутреннему стандарту

Для определения времен удерживания и коэффициентов пересчета в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$ помещают 50 $см^3$ раствора гидроксида натрия или калия, 1 моль/$дм^3$, добавляют 1,0 $см^3$ градуировочного раствора смеси фенолов, приливают 5 $см^3$ гексана и встряхивают содержимое воронки в течение 30 с. После расслоения переносят водную фазу в другую воронку, добавляют 1,0 $см^3$ рабочего раствора внутренних стандартов (нафталина и дибензила), 3,5 $см^3$ уксусного ангидрида и далее проводят все операции по извлечению ацетатов фенолов и обработке экстракта в соответствии с 11.1.3 и 11.1.4.

На рисунках 3-7 приведены хроматограммы смесей ацетатов фенолов, полученные на колонках с неподвижными фазами разной полярности.

При проведении расчетов используют высоты или площади пиков. Для вычисления коэффициентов пересчета фенолов по отношению к внутреннему стандарту высоту или площадь пика каждого соединения на хроматограмме градуировочного раствора смеси фенолов следует разделить на высоту или площадь пика нафталина или дибензила на этой же хроматограмме по формулам

$$k_x = \frac{h_x}{h_{вс}} \quad (3)$$

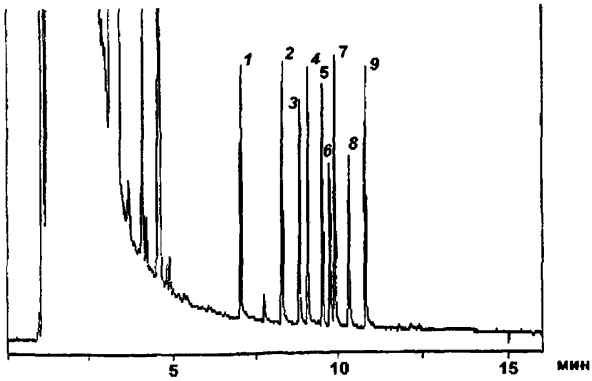
или $$k_{x=} \frac{S_x}{S_{вс}}, \quad (4)$$

где k_x - коэффициент пересчета конкретного фенола по отношению к нафталину (дибензилу);

h_x (S_x) - высота (площадь) пика фенола;

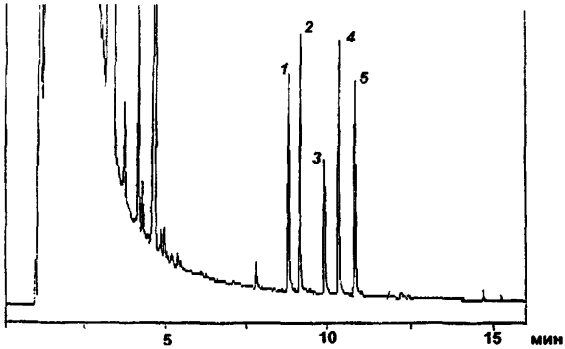
$h_{вс}$ ($S_{вс}$) - высота (площадь) пика нафталина или дибензила.

Проверку коэффициентов пересчета и времен удерживания следует проводить не реже одного раза в неделю.



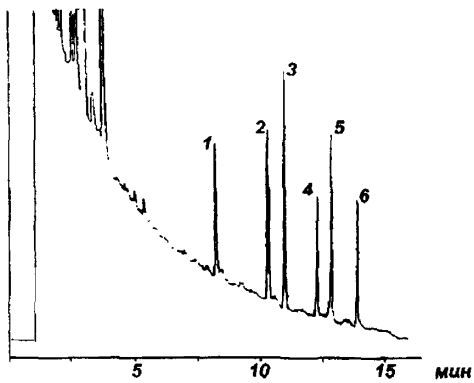
1 - фенол; ***2*** -2-метилфенол; ***3*** - 4-метилфенол; ***4*** - нафталин; ***5*** - 2-этилфенол; ***6*** - 3-хлорфенол; ***7*** - 2,5-диметилфенол; ***8*** - гваякол; ***9*** - 3,4-диметилфенол

Рисунок 3 - Хроматограмма ацетильных производных фенолов на колонке с неподвижной фазой SE 54



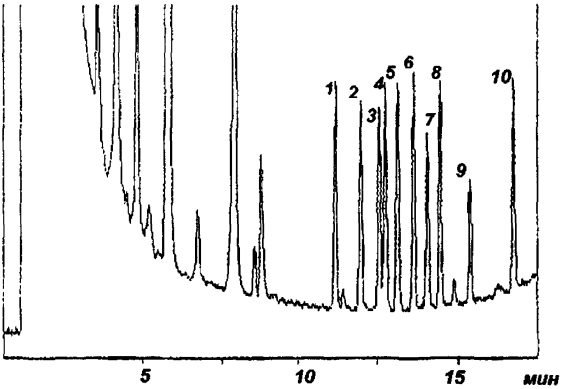
1 - 3-метилфенол; ***2*** - нафталин; ***3*** - 4-хлорфенол; ***4*** - 4-этилфенол; ***5*** - 2,4-диметилфенол

Рисунок 4 —Хроматограмма ацетильных производных фенолов на колонке с неподвижной фазой SE 54



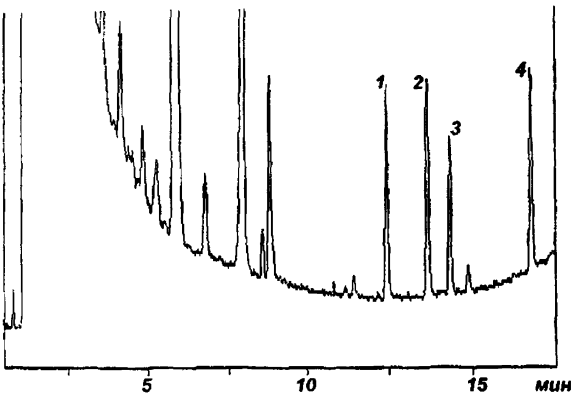
1 - фенол; ***2*** - 2-метилфенол; ***3*** - нафталин; ***4*** - 2,5-диметилфенол; ***5*** - 2,3-диметилфенол; ***6*** - 3,4-диметилфенол

Рисунок 5 - Хроматограмма ацетильных производных фенолов на колонке с неподвижной фазой HP 1701



1 - фенол; *2* - 2-метилфенол; *3* - 4-метилфенол; *4* - 2-этилфенол;
5 - 2,5- диметилфенол; *6* - 4-этилфенол; *7* - 3-хлорфенол;
8 - 2,4- диметилфенол; *9* - гваякол; *10* - дибензил

Рисунок 6 - Хроматограмма ацетильных производных фенолов на колонке с неподвижной фазой ПЭГ 20М



1 - 3-метилфенол; *2* - 3,5- диметилфенол; *3* - 4-хлорфенол; *4* - дибензил

Рисунок 7 —Хроматограмма ацетильных производных фенолов на колонке с неподвижной фазой ПЭГ 20М

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Выполнение измерений при массовой концентрации фенолов 20 мкг/дм^3 и менее

11.1.1 В делительную воронку вместимостью 1000 см^3 помещают цилиндром 800 см^3 анализируемой воды и добавляют 40 г хлорида натрия, всыпая его через воронку с широким отростком. Отмеривать хлорид натрия удобно с помощью мензурки вместимостью 50-100 см^3. Объем, соответствующий 40 г хлорида натрия, определяют для каждой новой партии соли. Добавляют 1,5 см^3 раствора серной кислоты 1:1 (в том случае, когда анализируют законсервированную пробу, серную кислоту не добавляют), 50 см^3 бутилацетата и экстрагируют фенолы в течение 3 мин. После расслоения фаз водный слой отбрасывают почти полностью, круговыми движениями несколько раз перемешивают экстракт, дают еще несколько минут отстояться и как можно полнее удаляют воду.

При необходимости на этой стадии в проведении анализа может быть сделан перерыв. В этом случае экстракты помещают во флаконы или колбы с притертой пробкой вместимостью 50 см^3 и хранят в холодильнике.

11.1.2 Бутилацетатный экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3, добавляют 50 см^3 раствора гидроксида натрия или калия, 1 моль/дм^3, и реэкстрагируют фенолы в течение 1,5 мин. Дают возможность фазам расслоиться, нижний водный слой переносят в делительную воронку вместимостью 100 см^3, приливают к нему 5 см^3 гексана и встряхивают в течение 0,5 мин. После отстаивания переносят водный слой в другую воронку вместимостью 100 см^3, добавляют от 0,25 до 2,5 см^3 рабочего раствора внутреннего стандарта в зависимости от предполагаемого содержания в ней фенолов. Как правило, для природных вод наиболее подходящей является добавка 0,5 см^3 раствора нафталина и дибензила (2,0 мкг).

11.1.3 Цилиндром вместимостью 10 см^3 приливают 3,5 см^3 уксусного ангидрида, перемешивают, добавляют 15 см^3 гексана, закрывают воронку пробкой, встряхивают ее и, перевернув пробкой вниз, открывают кран, чтобы сбросить избыточное давление паров гексана. Повторяют этот прием еще два-три раза, затем экстрагируют ацетаты фенолов в течение 2 мин.

После отстаивания в течение 10 мин удаляют прозрачный водный слой. Если гексановый экстракт эмульгирован, после удаления водного слоя экстракт несколько раз перемешивают плавными круговыми движениями и дают возможность еще отстояться несколько минут. После этого водную фазу удаляют как можно полнее, а гексановый экстракт

переносят в сухой стакан вместимостью 50 $см^3$. В делительную воронку добавляют 5 $см^3$ гексана и ополаскивают воронку.

11.1.4 К экстракту в стакане добавляют понемногу безводный сульфат натрия, перемешивая его стеклянной палочкой, до полного осветления экстракта. Прозрачный экстракт переносят в коническую градуированную микропробирку (см. рисунок 1) или виалу с коническим дном, предварительно сполоснув их гексаном. Упаривают экстракт при нагревании (60-70 °С) на песчаной или водяной бане (см. рисунок 2) под струей очищенного воздуха, продуваемого микрокомпрессором через угольный фильтр. Экстракт переносят в микропробирку или виалу частями, по мере упаривания. Во избежание потерь экстракта переносить экстракт следует осторожно, по палочке. После переноса всего экстракта в стакан с сульфатом натрия приливают гексан, использованный для ополаскивания воронки, и промывают сульфат натрия, тщательно перемешивая его палочкой. Эту порцию гексана также переносят в микропробирку или виалу с экстрактом и вновь упаривают до необходимого объема, который зависит от содержания фенолов. При содержании фенолов в анализируемой пробе менее 2,0 мкг ориентировочный объем экстракта от 50 $мм^3$ до 70 $мм^3$, от 2 до 10 мкг – 100 $мм^3$, более 10 мкг – от 150 до 200 $мм^3$.

11.1.5 При анализе сильно загрязненных природных и сточных вод, а также вод, образующих очень стойкую эмульсию при экстракции бутилацетатом, следует проводить предварительную очистку водной пробы экстракцией хлороформом. Для этого к пробе воды после добавления хлорида натрия приливают 16 $см^3$ раствора гидроксида натрия или калия, 5 моль/$дм^3$, 50 $см^3$ хлороформа и экстрагируют пробу в течение 2 мин. Если анализируемая проба была законсервирована, перед промыванием хлороформом следует добавить 23 $см^3$ раствора гидроксида натрия или калия, 5 моль/$дм^3$. После расслоения фаз удаляют хлороформ, добавляют 6,0 $см^3$ серной кислоты 1:1 и далее продолжают определение как описано в 11.1.1 – 11.1.4.

При очистке минерализованных проб на границе раздела фаз может образоваться объемный осадок гидроксидов металлов, 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.

11.2 Выполнение измерений при массовой концентрации фенолов более 20 мкг/дм^3

Помещают 50 см^3 анализируемой воды в делительную воронку вместимостью 100 см^3, добавляют 0,5 см^3 раствора сульфата меди, 50 г/дм^3, перемешивают, приливают 5 см^3 раствора гидроксида натрия или калия, 5 моль/дм^3, 10 см^3 гексана и экстрагируют пробу в течение 1 мин. После расслоения фаз водный слой переносят в другую воронку, добавляют раствор внутреннего стандарта (2 мкг или более в зависимости от предполагаемого содержания фенолов в пробе), 1,8 см^3 уксусного ангидрида и далее проводят все операции в соответствии с 11.1.2 и 11.1.3.

В том случае, когда анализируют законсервированную пробу, раствор сульфата меди не добавляют.

11.3 Хроматографирование экстрактов

Устанавливают условия хроматографирования в соответствии с 9.5. Вводят в испаритель хроматографа 2-3 мм^3 гексанового экстракта, записывают хроматограмму. Повторяют измерения 2-3 раза.

Идентификацию фенолов осуществляют сравнением времени удерживания ацетатов фенолов относительно внутреннего стандарта на хроматограмме градуировочного раствора смеси фенолов и анализируемой пробы. Если на хроматограмме пробы имеются пики, соответствующие по времени удерживания ацетату фенола или его производных, особенно при появлении пиков соответствующих веществам с одинаковыми временами удерживания, либо при анализе загрязненных проб, где возможно наложение пиков посторонних веществ, следует проверить корректность идентификации хроматографированием пробы на полярной колонке (ПЭГ 20М).

Фенолы можно считать идентифицированными только в том случае, если соответствующие им пики выходят на обеих колонках, в противном случае делают вывод об отсутствии того или иного фенола в пробе.

При анализе однотипных проб, состав которых не подвергается резким изменениям, либо когда известно заранее, какие из фенолов могут содержаться в пробе, идентификация с использованием полярной колонки не является обязательной для каждой пробы, а может быть проведена для одной-двух проб из однотипной серии.

12 Обработка результатов измерений

Для расчета используют хроматограммы полученные на колонке с неподвижной фазой SE 54 или аналогичной, однако в том случае когда в пробе имеются соединения, времена удерживания которых на этой ко-

лонке совпадают, для расчета используют также результаты, полученные на колонке с фазой ПЭГ 20М.

Рассчитывают массовую концентрацию каждого фенола X, мкг/дм^3, по формулам

$$X = \frac{h_x \cdot q_{вс} \cdot 1000}{h_{вс} \cdot R_x \cdot V \cdot K_x} \quad (5)$$

$$\text{или } X = \frac{S_x \cdot q_{вс} \cdot 1000}{S_{вс} \cdot R_x \cdot V \cdot K_x}, \quad (6)$$

где $q_{вс}$ - количество внутреннего стандарта (нафталина или дибензила), добавленное в пробу, мкг;

R_x - степень извлечения фенолов из воды при объеме пробы 800 см^3 (таблица 6); при объеме пробы 50 см^3 R_x= 1;

V - объем пробы воды, взятый для анализа, см^3.

Таблица 6 - Степень извлечения фенолов из воды при объеме пробы 800 см^3

Соединение	Степень извлечения R_x
Фенол	0,83
2-метилфенол	0,84
3-метилфенол	0,87
4-метилфенол	0,85
2-хлорфенол	1,00
3-хлорфенол	0,98
4-хлорфенол	1,00
2-этилфенол	0,71
3-этилфенол	0,73
4- этилфенол	0,70
2,3-диметилфенол	0,72
2,4- диметилфенол	0,75
2,5- диметилфенол	0,77
2,6- диметилфенол	0,74
3,4- диметилфенол	0,78
3,5- диметилфенол	0,79
Гваякол	0,69

Отношение высот и площадей пиков ацетатов фенолов к нафталину и дибензилу при использовании колонки хорошего качества линейно в достаточно широких пределах.

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \ (P = 0,95), \qquad (7)$$

где $\pm\Delta$ - границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации определяемого фенола (см. таблицы 2 и 3).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности; последние не должны содержать более двух значащих цифр.

13.2 Допустимо представлять результат в виде

$$X \pm \Delta_л \ (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (8)$$

где $\pm\Delta_л$ - границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

13.3 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

14 Контроль точности результатов измерений

14.1 Общие положения

14.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

14.1.2 Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

14.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

14.2.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений проводят с использованием рабочих проб природной или очищенной сточной воды, законсервированных в соответствии с разделом 9. В качестве добавок используют градуировочный раствор фенолов с массовой концентрацией 4,0 мкг/дм^3.

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

14.2.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = | X' - X - С_д |, \quad (9)$$

где X′ – результат контрольного измерения массовой концентрации фенола в пробе с известной добавкой, мкг/дм^3;

$С_д$ – концентрация добавки, мкг/дм^3.

14.2.3 Норматив контроля погрешности К, мкг/дм^3 рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \quad (10)$$

где $\Delta_{лх'}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации фенолов в пробе с добавкой, мкг/дм^3;

$\Delta_{лх}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации фенолов в рабочей пробе, мкг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх'} = 0{,}84 \cdot \Delta_{х'}$ и $\Delta_{лх} = 0{,}84 \cdot \Delta_{х}$.

14.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$К_к \le К, \quad (11)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R. \qquad (12)$$

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725 - 6 или МИ 2881.

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(рекомендуемое)

Очистка и регенерация растворителей

А.1 Очистка и регенерация бутилацетата

Для выполнения процедуры очистки или регенерации отбирают порцию использованного или исходного загрязненного бутилацетата объемом 500 $см^3$, помещают его в делительную воронку вместимостью 1 $дм^3$, добавляют 100 $см^3$ раствора гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/$дм^3$ и промывают бутилацетат встряхиванием делительной воронки в течение 2-3 мин. Если раствор гидроксида натрия окрашивается, повторяют операцию до тех пор, пока он не останется бесцветным. Затем бутилацетат промывают дистиллированной водой. Для этого к бутилацетату добавляют около 300 $см^3$ дистиллированной воды и встряхивают воронку 2 мин. После расслоения фаз воду из воронки удаляют, вновь добавляют такой же объем воды и повторяют промывание. Вода после второго промывания должна иметь pH от 6 до 7 по универсальной индикаторной бумаге. При необходимости продолжают промывание до достижения этого значения pH.

Очищенный бутилацетат фильтруют в круглодонную колбу для перегонки через комок хлопковой или стеклянной ваты, на которую насыпают небольшое количество безводного сульфата натрия. Соединяют компоненты установки для перегонки, нагревают колбу на электроплитке или в колбонагревателе и перегоняют бутилацетат в стеклянную посуду, отбирая фракцию, кипящую при температуре 108 °С. Первые 100 $см^3$ отгона возвращают в слив, а остаток после отгонки (около 100 $см^3$) помещают в специальную посуду для последующей утилизации. При использовании для перегонки электроплитки перегонную колбу следует обернуть асбестовым полотном или стеклотканью для уменьшения теплообмена.

А.2 Регенерация хлороформа

Хлороформные экстракты и другие сливы хлороформа, образующиеся в процессе анализа, собирают в отдельную темную склянку с небольшим количеством дистиллированной воды.

Для регенерации слива хлороформа его помещают в делительную воронку, добавляют равный объем дистиллированной воды и встряхивают воронку 2 мин. После отстаивания хлороформ фильтруют через слой ваты или 2-3 неплотных бумажных фильтра в перегонную колбу.

Соединяют компоненты установки для перегонки, нагревают колбу на водяной бане и перегоняют хлороформ в стеклянную посуду, отбирая фракцию, кипящую при температуре от 60,5 °С до 62 °С. Первую порцию отгона, кипящую ниже 60,5 °С, возвращают в слив, а остаток после отгонки утилизируют в соответствии с установленными правилами. При необходимости повторяют перегонку еще раз, при этом первую порцию отгона и остаток после отгонки возвращают в слив.

Хранят перегнанный хлороформ в склянке темного стекла в темном месте. Следует помнить, что под действием солнечного света в безводном хлороформе могут образовываться токсичные продукты окисления, в частности фосген (в присутствии воды фосген быстро гидролизуется).

Приложение Б
(обязательное)

Методика приготовления аттестованных растворов индивидуальных фенолов АР-ФН-Х для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации фенолов газохроматографическим методом

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов индивидуальных фенолов, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации фенолов в природных и очищенных сточных водах газохроматографическим методом.

Б.2 Требования к показателям точности измерений

Б.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации фенола в аттестованном растворе составляет 2,00 мг/см^3.

Б.2.2 Абсолютная величина погрешности аттестованного значения массовой концентрации фенола в аттестованном растворе с вероятностью 0,95 не превышает 0,031 мг/см^3.

Б.3 Требования к средствам измерений, вспомогательные устройствам, реактивам

Б.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

Б.3.2 Термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с взаимозаменяемым конусом 19/26 с диапазоном измерения температур до 250 ^{0}С и ценой деления не более 1 ^{0}С.

Б.3.3 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см^3 - 10 шт.

Б.3.4 Пипетка градуированная 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью 10 см^3 — 1 шт.

Б.3.5 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82 – 10 шт.

Б.3.6 Воронки лабораторные, тип В, диаметром 36 мм по ГОСТ 25336-82– 10 шт.

Б.3.7 Колба круглодонная для перегонки КП исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 $см^3$.

Б.3.8 Палочки стеклянные диаметром 3-4 мм длиной 15-17 см - 10 шт.

Б.3.9 Шпатель.

Б.3.10 Склянки для хранения аттестованных растворов вместимостью 50 $см^3$ с завинчивающейся пробкой и плотным полиэтиленовым вкладышем или склянки с притертыми стеклянными пробками той же вместимости - 17 шт.

Б.3.11 Колбонагреватель или электроплитка с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

Б.3.12 Стеклоткань или асбестовое полотно.

Б.3.13 Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87.

Б.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

Б.4.1 Препараты фенолов:

- фенол по ТУ 6-09-40-90, ч.д.а.;
- 2-метил-фенол (о-крезол) по ТУ 6-09-2443-77, ч.;
- 3-метилфенол (м-кре-зол) по ТУ 6-09-3772-82, ч.;
- 4-метилфенол (п-крезол) по ТУ 6-09-2444-77, ч.;
- 2,4-диметилфенол (2,4-ксиленол) по ТУ 6-09-07-877-86, ч.;
- 2-хлорфенол по ТУ 6-09-2875-77, ч.;
- 4-хлорфенол по ТУ 6-09-1788-77, ч.;
- 2-этилфенол по ТУ 6-09-15-94-74, ч.;
- 3-этилфенол по ТУ 6-09-15-368-78, ч.;
- 4-этилфенол по ТУ 6-09-15-106-74, ч.,
- гваякол (2-метоксифенол) импортный с массовой долей основного вещества в препарате не менее 98,5 %;
- 3-хлорфенол импортный с массовой долей основного вещества в препарате не менее 98,5 %;
- 2,3-диметилфенол (2,3-ксиленол) импортный с массовой долей основного вещества в препарате не менее 98,5 %;
- 2,5-диметилфенол (2,5-ксиленол) импортный с массовой долей основного вещества в препарате не менее 98,5 %;
- 2,6- диметилфенол (2,6-ксиленол) импортный с массовой долей основного вещества в препарате не менее 98,5 %;
- 3,4- диметилфенол (3,4-ксиленол) импортный с массовой долей основного вещества в препарате не менее 98,5 %;
- 3,5- диметилфенол (3,5-ксиленол) импортный с массовой долей основного вещества в препарате не менее 98,5 %.

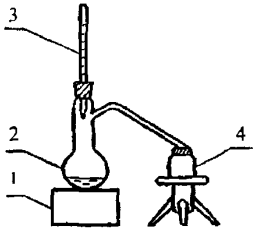
Б.4.2 Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

Б.5 Процедура приготовления аттестованных растворов фенолов АР-ФН-Х

Б.5.1 На весах высокого класса точности взвешивают в бюксе 0,10 г каждого из фенолов с точностью до четвертого знака после запятой. В бюкс приливают пипеткой 6-8 см^3 ацетона и перемешивают чистой палочкой до растворения фенола. Количественно (по палочке!) через воронку переносят раствор фенола в мерную колбу вместимостью 50 см^3, трижды ополаскивают бюкс, палочку и воронку ацетоном, сливая его в ту же мерную колбу, доводят раствор в колбе до метки ацетоном и перемешивают. Переносят раствор в склянку с плотно закрывающейся пробкой вместимостью 50 см^3. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 2,00 мг/см^3.

Для приготовления аттестованных растворов допускается использовать практически бесцветные препараты фенолов. Препараты, имеющие красноватую, желтоватую, серую окраску следует предварительно очистить перегонкой в соответствии с Б.5.2.

Б.5.2 При приготовлении аттестованного раствора с предварительной очисткой исходного препарата собирают установку, изображенную на рисунке Б.1.



1 - электроплитка; 2 - колба для перегонки; 3 - термометр; 4 – бюкс

Рисунок Б.1 - Схема установки для перегонки фенола

Если для нагревания используется электроплитка 1, то для уменьшения теплообмена колбу 2 следует обернуть стеклотканью или асбестовым полотном. В колбу помещают навеску очищаемого фенола около 0,5 г. Колбу нагревают. При достижении температуры кипения данного фенола (см. таблицу Б.1) начинает перегоняться бесцветное вещество. Первые 2 капли отбрасывают, а следующие 2-3 капли собирают в чистый сухой бюкс 4, предварительно взвешенный вместе с крышкой на весах высокого класса точности. Закрытый бюкс с перегнанным фенолом взвешивают на тех же весах с точностью до четвертого знака после запятой. Массовая доля основного вещества в полученном препарате превышает 98,5 %. В бюкс приливают пипеткой 6-8 см^3 ацетона и далее готовят раствор согласно Б.5.1.

Таблица Б.1 —Температуры кипения фенола и его производных

Соединение	Температура кипения, °С	Соединение	Температура кипения, °С
Фенол	182	4-хлорфенол	217
2-метилфенол	191	2,3- диметилфенол	217
3-метилфенол	202	2,4- диметилфенол	211
4-метилфенол	202	2,5- диметилфенол	211
2-этилфенол	207	2,6- диметилфенол	201
3-этилфенол	214	3,4- диметилфенол	227
4-этилфенол	219	3,5- диметилфенол	222
2-хлорфенол	175	Гваякол	205
3-хлорфенол	214		

Б.5.3 Остатки фенола в перегонной колбе растворяют в этиловом спирте и после разбавления большим количеством воды сливают в канализацию (в вытяжном шкафу). Перегонную колбу еще раз ополаскивают спиртом или ацетоном, а затем промывают водой.

Б.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Б.6.1 Аттестованное значение массовой концентрации каждого фенола в растворе АР-ФН-Х С, мг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V}, \qquad (Б.1)$$

где m - масса навески фенола, г;
V - вместимость мерной колбы, см^3.

Б.6.2 Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР-ФН-Х Δ, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta_m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}, \qquad (Б.2)$$

где Δ_μ - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;
μ - массовая доля основного вещества (фенола) в реактиве, приписанная используемому реактиву, %;
Δ_m - предельная возможная погрешность взвешивания, г;
Δ_V - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР-ФН-Х равна

$$\Delta = 2{,}0 \cdot \sqrt{(\frac{1{,}5}{100})^2 + (\frac{0{,}0002}{0{,}100})^2 + (\frac{0{,}12}{50})^2} = 0{,}031 \text{ мг/см}^3 .$$

Б.7 Требования безопасности

Б.7.1 При приготовлении аттестованных растворов фенолов соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

Б.7.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при приготовлении аттестованных растворов, относятся ко 2, 3, 4-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

Б.7.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

Б.7.4 Отбор навесок и очистку препаратов фенолов следует проводить в вытяжном шкафу с использованием средств индивидуальной защиты – очков и резиновых перчаток. При попадании фенолов на кожу, их следует немедленно снять ватным тампоном, обильно смоченным этиловым спиртом, затем тщательно промыть водой с мылом.

Б.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее года.

Б.9 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, наименования конкретного фенола, содержащегося в данном растворе, массовой концентрации фенола, погрешности ее установления и даты приготовления.

Б.10. Требования к условиям хранения

Аттестованные растворы фенолов хранят в герметично закрытых флаконах в холодильнике не более 6 мес.

Лист регистрации изменений

Номер изме-нения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	изме-ненной	заменен-ной	новой	аннулиро-ванной			внесения изменения	введения изменения

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (8632) 22-44-70
Телефон: (8632) 22-66-68
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений **№ 487.01.00175-2010**

Методика измерений массовой концентрации фенола, алкилфенолов и монохлорфенолов в водах газохроматографическим методом,

разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр. Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону, 344090

и регламентированная РД 52.24.487-2011 Массовая концентрация фенола, алкилфенолов и монохлорфенолов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом (37 с.),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при выполнении измерений с предварительным концентрированием водной пробы при принятой вероятности P=0,95

Соединение	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Фенол	От 0,5 до 20,0 включ.	0,1+0,023·X	0,1+0,035·X	0,089·X	0,1+0,15·X
2-метилфенол	От 0,5 до 20,0 включ.	0,1+0,027·X	0,1+0,040·X	0,1+0,075·X	0,2+0,13·X
3-метилфенол, 4-метилфенол	От 0,5 до 10,0 включ. Св.10,0 до 20,0 включ.	0,1+0,029·X 0,1+0,029·X	0,1+0,043·X 0,1+0,043·X	0,12·C 1,2	0,1+0,17·X 2,0

Соединение	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
2-этилфенол, 3-этилфенол, 4-этилфенол	От 0,5 до 5,0 включ.	0,037·X	0,055·X	0,11·X	0,1+0,18·X
	Св.5,0 до 20,0 включ.	0,037·X	0,055·X	0,4+0,025·X	0,4+0,10·X
2-хлорфенол, 3-хлорфенол, 4-хлорфенол	От 0,5 до 20,0 включ.	0,1+0,030·X	0,1+0,044·X	0,1+0,090·X	0,1+0,15·X
	Св.10,0 до 20,0 включ.	0,1+0,030·X	0,1+0,044·X	1,0	1,9
2,5-диметилфенол, 2,3- диметилфенол, 2,6- диметилфенол, 3,5- диметилфенол	От 0,5 до 20,0 включ.	0,038·X	0,053·X	0,1+0,052·X	0,1+0,11·X
3,4- диметилфенол, 2,4- диметилфенол	От 0,5 до 20,0 включ.	0,1+0,033·X	0,1+0,049·X	0,1+0,036·X	0,2+0,10·X
Гваякол	От 0,5 до 20,0 включ.	0,1+0,031·X	0,1+0,046·X	0,11·X	0,1+0,17·X

Таблица 2 - Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при выполнении измерений без концентрирования водной пробы при принятой вероятности P=0,95

Соединение	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Фенол	От 20 до 500 включ.	2+0,015·X	2+0,022·X	1+0,060·X	3+0,089·X
2-метилфенол 3-метилфенол, 4-метилфенол	От 20 до 500 включ.	2+0,004·X	3+0,006·X	1+0,019·X	5+0,019·X
2-этилфенол, 3-этилфенол, 4-этилфенол	От 20 до 500 включ.	1+0,015·X	1+0,021·X	0,064·X	1+0,090·X
2-хлорфенол, 3-хлорфенол, 4-хлорфенол	От 20 до 500 включ.	2+0,012·X	3+0,017·X	2+0,054·X	4+0,076·X
2,5-диметилфенол, 2,3- диметилфенол, 2,6- диметилфенол, 3,5- диметилфенол	От 20 до 500 включ.	1+0,019·X	1+0,028·X	0,064·X	1+0,10·X
3,4- диметилфенол, 2,4- диметилфенол	От 20 до 500 включ.	1+0,021·X	1+0,031·X	0,027·X	2+0,066·X
Гваякол	От 20 до 500 включ.	1+0,023·X	1+0,035·X	2+0,083·X	3+0,13·X

Таблица 3 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при выполнении измерений с предварительным концентрированием водной пробы при принятой вероятности P=0,95

Соединение	Диапазон измерений массовой концентрации X, мкг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности P=0,95), R, мкг/дм^3
Фенол	От 0,5 до 20,0 включ.	0,3+0,064·X	0,3+0,097·X
2-метилфенол	От 0,5 до 20,0 включ.	0,3+0,075·X	0,3+0,11·X
3-метилфенол, 4-метилфенол	От 0,5 до 20,0 включ.	0,3+0,080·X	0,3+0,12·X
2-этилфенол, 3-этилфенол, 4-этилфенол	От 0,5 до 20,0 включ.	0,10·X	0,15·X
2-хлорфенол, 3-хлорфенол, 4-хлорфенол	От 0,5 до 20,0 включ.	0,3+0,083·X	0,3+0,12·X
2,5-диметилфенол, 2,3- диметилфенол, 2,6- диметилфенол, 3,5- диметилфенол	От 0,5 до 20,0 включ.	0,011·X	0,15·X
3,4- диметилфенол, 2,4- диметилфенол	От 0,5 до 20,0 включ.	0,3+0,091·X	0,3+0,14·X
Гваякол	От 0,5 до 20,0 включ.	0,3+0,086·X	0,3+0,13·X

Таблица 4 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при выполнении измерений без концентрирования водной пробы при принятой вероятности P=0,95

Соединение	Диапазон измерений массовой концентрации X, мкг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности P=0,95), R, мкг/дм^3
Фенол	От 20 до 500 включ.	6+0,042·X	6+0,061·X
2-метилфенол 3-метилфенол, 4-метилфенол	От 20 до 500 включ.	6+0,0011·X	8+0,0017·X
2-этилфенол, 3-этилфенол, 4-этилфенол	От 20 до 500 включ.	3+0,042·X	3+0,058·X
2-хлорфенол, 3-хлорфенол, 4-хлорфенол	От 20 до 500 включ.	6+0,033·X	8+0,047·X
2,5-диметилфенол, 2,3- диметилфенол, 2,6- диметилфенол,	От 20 до 500 включ.	3+0,052·X	3+0,078·X

Соединение	Диапазон измерений массовой концентрации X, мкг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности P=0,95), R, мкг/дм^3
3,5- диметилфенол			
3,4- диметилфенол, 2,4- диметилфенол	От 20 до 500 включ.	3+0,058 X	3+0,086 X
Гваякол	От 20 до 500 включ.	3+0,064 X	3+0,097 X

2 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения 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 контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.487-2011.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи свидетельства 15.07.2010.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru