МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОСИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии
и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.452–
2011

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ДИТИОФОСФАТОВ В ВОДАХ
Методика измерений экстракционно-фотометрическим методом

Ростов-на-Дону
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

2 РАЗРАБОТЧИК Л.В. Боева, канд. хим. наук, Ворона М.Л.

3 СОГЛАСОВАН с ФГБУ «НПО «Тайфун» 10.11.2011
и УМЗА Росгидромета 23.12.2011

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 26.12.2011

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ», свидетельство об аттестации методики измерений № 452-01.00175-2011 от 14.05.2001

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.452-2011 от 11.01.2012

7 ВЗАМЕН РД 52.24.452-91 «Методические указания по экстракционно-фотометрическому определению дитиофосфатов в природных водах»

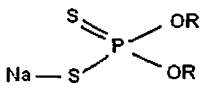
©, Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2011

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 4
4.3 Дополнительные средства измерений, оборудование и реактивы для установления массовой концентрации дибутилдитиофосфата натрия 4
5 Метод измерений 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 5
7 Требования к квалификации операторов 6
8 Требования к условиям измерений 6
9 Отбор и хранение проб 6
10 Подготовка к выполнению измерений 6
10.1 Приготовление растворов и реактивов 6
10.2 Приготовление градуировочных растворов 7
10.3 Установление градуировочной зависимости 7
10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики 8
11 Порядок выполнения измерений 9
12 Обработка результатов измерений 10
13 Оформление результатов измерений 10
14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 11
14.1 Общие положения 11
14.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 11
15 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 12
Приложение А (обязательное) Методика приготовления аттестованных растворов дибутилдитиофосфата натрия АР1-ДТФ и АР2-ДТФ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации дитиофосфатов в водах экстракционно-фотометрическим методом 13

Введение

Дитиофосфаты – кислые сложные эфиры дитиофосфорной кислоты и их соли, чаще всего натриевые:



где R = C_nH_{2n-1}, $C_6H_4(OH)CH_3$, C_6H_5 и др..

В промышленности дитиофосфаты широко используются как коллекторы при добыче и обогащении руд цветных металлов. В природные воды дитиофосфаты попадают со сточными водами рудообогатительных предприятий. Дитиофосфаты даже в незначительных количествах придают воде неприятный специфический запах. Содержание дитиофосфатов в природных водах нормируется (таблица 1).

Таблица 1 – Предельно допустимая концентрация (ПДК) дитиофосфатов в водных объектах.

Наименование	Значение ПДК, мг/дм^3, для водных объектов	
	хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	рыбохозяйственного назначения
О,О-бис(2-этилгексил)дитиофосфат	0,02	-
Дибутилдитиофосфат калия	0,10	-
Дибутилдитиофосфат натрия	0,20	0,0006
Ди(1-метилэтил)дитиофосфат калия	0,02	-
Диэтилдитиофосфат калия	0,50	-
Диэтилдитиофосфат	0,20	-
(1-Гидрокси-2-метилфенил)дитиофосфат (дитиофосфат крезиловый)	0,001	-

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ДИТИОФОСФАТОВ В ВОДАХ
Методика измерений экстракционно-фотометрическим методом

Дата введения – 2012 – 02 – 01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации дитиофосфатов (в сумме) в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 5,0 до 60,0 мкг/дм^3 в пересчете на дибутилдитиофосфат натрия экстракционно-фотометрическим методом.

1.2 При анализе проб воды с массовой концентрацией дитиофосфатов, превышающей 60,0 мкг/дм^3, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы концентрация дитиофосфатов в разбавленной пробе находилась в пределах диапазона, указанного в 1.1.

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

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

РД 52.24.382–2006 Массовая концентрация фосфатов и полифосфатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом

РД 52.24.387–2006 Массовая концентрация фосфора общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4, А.3, А.4 (Приложение А).

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 таблице 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации дитиофосфата, 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
От 5,0 до 60,0 включ.	0,1+0,019 ·X	0,1+0,027 ·X	0,1+0,065 ·X	0,2+0,084 ·X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией дитиофосфатов свыше 60,0 мкг/дм^3 после соответствующего разбавления границы погрешности измерений ($\pm\Delta$) массовой концентрации дитиофосфата в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta=(\pm\Delta_1)\cdot\eta, \qquad (1)$$

где $\pm\Delta_1$ - показатель точности измерения массовой концентрации дитиофосфатов в разбавленной пробе, рассчитанной по зависимости, приведенной в таблице 2;

η - степень разбавления.

Предел обнаружения дитиофосфатов экстракционно-фотометрическим методом равен 3 мкг/дм^3.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

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

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа, обеспечивающий измерения в области 400-900 нм (КФК-3, КФК-2, СФ-46, СФ-56 и др.).

4.1.2 Весы высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г., дискретность отсчета не более 0,0002 г.

4.1.3 Весы среднего (III) класса точности по ГОСТ 53228-2008, максимальная нагрузка не более 500 г, дискретность отсчета 0,001 г.

4.1.4 Колбы мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 исполнения 2, 2а вместимостью: 100 см^3 – 1 шт., 1000 см^3 – 2 шт.

4.1.5 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или пробирки градуированные с притертой пробкой по ГОСТ 1770-74 вместимостью 25 см^3 – 7 шт.

4.1.6 Пипетки градуированные 2-го класса точности, исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см^3 – 4 шт., 5 см^3 – 1 шт., 10 см^3 – 3 шт.

4.1.7 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см^3 – 2 шт., 100 см^3 – 1 шт., 250 см^3 – 1 шт., 500 см^3 – 2 шт., 1000 см^3 – 1 шт.

4.1.8 Воронки делительные ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 см^3 – 4 шт.

4.1.9 Стаканы, тип В исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см^3 – 1 шт., 1000 см^3 – 2 шт.

4.1.10 Воронки лабораторные, тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 7 шт., 56 мм – 1 шт. 75 мм – 1 шт.

4.1.11 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 СВ-19/9 – 1 шт., 24/10 – 1 шт., 34/12 – 1 шт.

4.1.12 Колба Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 2000 см^3 – 1 шт.

4.1.13 Пипетки Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 2 шт.

4.1.14 Палочки стеклянные, Dнар 5 или 6 мм, длиной 250 мм по ГОСТ 27460-87 – 2 шт.

4.1.15 Шпатель фарфоровый по ГОСТ 9147-80 № 1.

4.1.16 Посуда стеклянная для хранения проб и растворов с завинчивающимися или притертыми пробками вместимостью 100, 250, 500 и 1000 $см^3$.

4.1.17 Посуда полиэтиленовая вместимостью 1000 $см^3$ с герметичной пробкой.

4.1.18 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

4.1.19 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.20 Холодильник бытовой.

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

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Флотореагент «Аэрофлот натриево-бутиловый» по ТУ 2452-02-98712376-2008 с содержанием дибутилдитиофосфата натрия не менее 60 %.

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

4.2.3 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

4.2.4 Кислота соляная 0,1 моль (стандарт-титр) по ТУ 6-09-2540-72.

4.2.5 Хлороформ (трихлорметан) по ТУ 2631-066-444931179-01, х.ч.

4.2.6 Натрий гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.7 Натрий тетраборнокислый, 10-водный (тетраборат натрия, бура) по ГОСТ 4199-76, ч.д.а.

4.2.8 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.9 Фильтры обеззоленные "белая лента" по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.10 Универсальная индикаторная бумага (pH 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.

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

4.2.12 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.

4.3 Дополнительные средства измерений, оборудование и реактивы для установления массовой концентрации дибутилдитиофосфата натрия

4.3.1 Государственный стандартный образец (ГСО) состава раствора фосфат-ионов ГСО 7260-96.

4.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 $см^3$ - 8 шт., 100 $см^3$ - 1 шт., 200 $см^3$ - 1 шт.

4.3.3 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1,2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ - 3 шт., 5 $см^3$ - 2 шт., 10 $см^3$ - 2 шт.

4.3.4 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 25 $см^3$ - 2 шт.

4.3.5 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 $см^3$ - 2 шт., 100 $см^3$ - 1 шт., 250 $см^3$ - 1 шт., 500 $см^3$ - 1 шт.

4.3.6 Колбы Кн или П исполнения 2, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 $см^3$ - 9 шт.

4.3.7 Пробирки П1, П2 ,ХС диаметром 21 мм, высотой 200 мм или колбы Кн исполнения 2, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 $см^3$ - 9 шт.

4.3.8 Пробки-холодильники или часовые стекла - 9 шт.

4.3.9 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 $см^3$ - 1 шт., 600 $см^3$ - 1 шт.

4.3.10 Капельница исполнения 2 вместимостью 50 $см^3$ по ГОСТ 25336-82.

4.3.11 Баня водяная.

4.3.12 Аммоний молибденовокислый (молибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$) по ГОСТ 3765-78, ч.д.а.

4.3.13 Аскорбиновая кислота фармакопейная.

4.3.14 Калий сурьмяно-виннокислый (антимонилтартрат калия) $K(SbO)C_4H_4O_6\cdot 1/2H_2O$ по ТУ 6-09-803-76, ч.д.а.

4.3.15 Калий надсернокислый (калия персульфат) по ГОСТ 4146-74, ч.д.а.

4.3.16 Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а.

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

4.3.18 2,4-динитрофенол по ТУ 6-09-1883-77, ч.д.а.

4.3.19 Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации дитиофосфатов экстракцтонно-фотометрическим методом основано на образовании желтого дитиофосфата меди (II), экстрагируемого хлороформом из слабощелочной среды. Оптическую плотность полученного экстракта измеряют на фотометре при длине волны 420 нм.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации дитиофосфатов 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-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

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

6.4 Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

6.5 Вредно действующие вещества подлежат сбору и регенерации или утилизации в соответствии с установленными правилами.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее года, освоившие методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 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 в сети питания (50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения дитиофосфатов производится 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. Пробу помещают в стеклянную посуду вместимостью 500 $см^3$ с герметичной пробкой так, чтобы в склянке не оставался воздух. Анализ пробы следует провести в день отбора. Допустимо хранение водных проб в холодильнике при температуре от 3 °С до 6 °С не более 3 суток.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор сульфата меди, 0,02 моль/$дм^3$

Взвешивают 0,50 г сульфата меди и растворяют её в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив.

10.1.2 Раствор соляной кислоты, 0,100 моль/дм^3

Раствор готовят из стандарт-титра. Содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. При хранении в герметично закрытой посуде раствор устойчив.

10.1.3 Раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/дм^3

Растворяют 4,0 г гидроксида натрия в 1000 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.1.4 Раствор тетрабората натрия, 0,0500 моль/дм^3

Помещают 19,07 г тетрабората натрия в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в прокипяченной в течение 20 мин. и быстро охлажденной дистиллированной воде, доводят раствор в колбе до метки этой же дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Хранят раствор в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в течение 3 месяцев.

10.1.5 Боратный буферный раствор, pH 8,2±0,1

Смешивают 590 см^3 раствора тетрабората натрия с 415 см^3 раствора соляной кислоты 0,100 моль/дм^3. Хранят раствор не более 3 месяцев в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

В качестве градуировочного раствора используют аттестованный раствор АР2-ДТФ с массовой концентрацией дибутилдитиофосфата натрия 0,0050 мг/см^3 (5,0 мкг/см^3). Методика приготовления аттестованного раствора из препарата «Аэрофлот натриево-бутиловый» приведена в приложении А.

10.3 Установление градуировочной зависимости

10.3.1 Для приготовления градуировочных образцов в делительные воронки помещают по 500 см^3 дистиллированной воды, затем последовательно градуированными пипетками вместимостью 1, 5 см^3 и 10 см^3 добавляют 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0 см^3 градуировочного раствора с массовой концентрацией дибутилдитиофосфата натрия 5,0 мкг/см^3 и перемешивают. Массовая концентрация дибутилдитиофосфата натрия в полученных градуировочных образцах будет равна соответственно: 0; 5; 10; 20; 30; 40; 60 мкг/дм^3.

10.3.2 Обработку образцов и измерение оптической плотности проводят, как описано в разделе 11. Оптическую плотность холостого опыта (образца, не содержащего дибутилдитиофосфат) вычитают из

оптической плотности растворов, содержащих дибутилдитиофосфат натрия.

10.3.3 Градуировочную зависимость оптической плотности от концентрации дибутилдитиофосфата натрия в образцах, мкг/дм^3, рассчитывают методом наименьших квадратов. Градуировочную зависимость устанавливают при замене измерительного прибора, но не реже одного раза в год.

10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.4.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при замене буферного раствора. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости согласно 10.3 (не менее 3 образцов).

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении условия

$$|X_r - C_r| \le \sigma_R, \qquad (2)$$

где X_r – результат контрольного измерения массовой концентрации дибутилдитиофосфата натрия в градуировочном образце, мкг/дм^3;

C_r – приписанное градуировочному образцу значение массовой концентрации дибутилдитиофосфата натрия, мкг/дм^3;

σ_R – показатель воспроизводимости для концентрации C_r, мкг/дм^3 (см. таблицу 2).

10.4.2 Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерения с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (2), устанавливают новую градировочную зависимость.

10.4.3 При выполнении условия (2) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации дибутилдитиофосфата натрия в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Пробу анализируемой воды объемом 500 $см^3$ помещают в делительную воронку. Проверяют pH пробы с помощью универсальной индикаторной бумаги. Вода должна иметь pH около 7, в противном случае пробу нейтрализуют раствором соляной кислоты или гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$. К нейтрализованной пробе добавляют 10 $см^3$ боратного буферного раствора и 0,5 $см^3$ раствора сульфата меди и перемешивают. Образовавшиеся дитиофосфаты меди экстрагируют 10 $см^3$ хлороформа в течение 2 мин.

11.2 После расслоения фаз экстракт фильтруют через комочек хлопковой ваты, помещенный в воронку и смоченный хлороформом, в мерную колбу или градуированную пробирку вместимостью 25 $см^3$. Повторяют экстракцию дважды - 10 $см^3$, а затем 5 $см^3$ хлороформа. Время каждой экстракции 2 мин. Экстракты переносят в ту же мерную колбу или пробирку. Объединенный экстракт доводят до метки хлороформом и перемешивают. Измеряют оптическую плотность экстракта в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно хлороформа на фотометре с непрерывной разверткой спектра при 420 нм, на фотометре, снабженном светофильтрами – при 400 нм.

Если полученный экстракт сильно эмульгирован, при фильтровании в пробирку или колбу с экстрактом может попасть немного воды. В этом случае перед перемешиванием экстракта воду следует удалить с помощью пипетки-капельницы (пипетка Пастера, на которую надета резиновая трубка длиной 7-8 см, заглушенная с другого конца отрезком стеклянной палочки). Если воды немного (1-2 капли), ее можно также удалить полоской бумажного фильтра.

11.3 Если в пробе возможно присутствие ксантогенатов, мешающих определению дитиофосфатов, к пробе, помещенной в делительную воронку, прибавляют по каплям концентрированную соляную кислоту до pH 2 по универсальной индикаторной бумаге и оставляют пробу стоять в течение 10 мин. После этого пробу нейтрализуют и далее проводят определение дитиофосфатов согласно 11.1–11.2.

11.4 Если измеренная оптическая плотность пробы превышает оптическую плотность, соответствующую последней точке градуировочной зависимости, повторяют измерения, взяв меньшую аликвоту анализируемой воды и разбавив ее до 500 $см^3$ дистиллированной водой. Аликвоту для разбавления следует выбирать так, чтобы концентрация дитиофосфатов в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 30 до 60 мкг/$дм^3$.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию дитиофосфатов в анализируемой пробе воды в пересчете на дибутилдитиофосфат натрия X, мг/дм^3, находят по градуировочной зависимости.

Если проводилось разбавление пробы, найденный результат, умножают на величину 500/V, где V – объем аликвоты пробы воды, взятый для анализа, см^3 .

12.2 Если требуется определить массовую концентрацию дитиофосфатов в пересчете на другое вещество, найденную величину X умножают на соответствующий коэффициент, равный:

для дибутилдитиофосфата – 0,91;

для ди(1-метилэтил)дитиофосфата – 0,81;

для ди(1-метилэтил)дитиофосфата калия – 0,95;

для диэтилдитиофосфата – 0,70;

для (1-гидрокси-2-метилфенил)дитиофосфата (дитиофосфата крезилового – 0,89.

13 Оформление результатов измерений

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

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

где ± Δ – границы характеристик погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации дитиофосфатов, мг/дм^3 (см. таблицу 1).

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:

$$X \pm \Delta_л \ (P = 0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (4)$$

где ± $\Delta_л$ – границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм^3.

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

14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

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 стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

14.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений, регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

14.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

14.2.1 Оперативный 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 $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = |X' - X - C_д| , \quad (5)$$

где X' – результат контрольного измерения массовой концентрации железа общего в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

$C_д$ – массовая концентрация добавки, мг/дм^3.

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

$$К = \sqrt{\Delta_{лX'}^2 + \Delta_{лX}^2} , \quad (6)$$

где $\Delta_{лX'}$ и $\Delta_{лX}$ – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации дитиофосфатов в пробе с добавкой и рабочей пробе, мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{л\chi'}=0{,}84\cdot\Delta_{\chi'}$ и $\Delta_{л\chi}=0{,}84\cdot\Delta_{\chi}$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

14.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$K_к \le K, \qquad (7)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют с другой пробой воды. При повторном невыполнении условия (7), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

15 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

15.1 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

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R. \qquad (8)$$

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

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

Приложение А
(обязательное)

Методика приготовления аттестованных растворов дибутилдитиофосфата натрия АР1-ДТФ и АР2-ДТФ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации дитиофосфатов в водах экстракционно-фотометрическим методом

А.1 Назначение и область применения

Методика предназначена для руководства при приготовлении аттестованных растворов, используемых для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации дитиофосфатов в природных и очищенных сточных водах экстракционно-фотометрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов при содержании дибутилдитиофосфата натрия в используемом образце не менее 60 % приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	АР1-ДТФ	АР2-ДТФ
Аттестованное значение массовой концентрации дибутилдитиофосфата натрия, мг/см^3	0,051	0,0050
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации дитиофосфата (Р=0,95), мг/см^3	±0,0024	±0,00024

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

А.3.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа, обеспечивающий измерения в области 400-900 нм (КФК-3, КФК-2, СФ-46, СФ-56 и др.).

А.3.2 Весы высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г., дискретность отсчета не более 0,0002 г.

А.3.3 Весы среднего (III) класса точности по ГОСТ 53228-2008, максимальная нагрузка не более 1500 г, дискретность отсчета 0,01 г.

А.3.4 Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 $см^3$.

А.3.5 Пипетка градуированная 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 10 $см^3$.

А.3.6 Цилиндр мерный исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 500 $см^3$.

А.3.7 Стакан, тип В исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 $см^3$.

А.3.8 Воронка лабораторная, тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром 75 мм.

А.3.9 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

А.3.10 Палочка стеклянная по ГОСТ 27460-87.

А.3.11 Шпатель фарфоровый по ГОСТ 9147-80 № 1.

А.3.12 Склянки с пробками вместимостью 100 и 500 $см^3$.

А.3.13 Фильтры обеззоленные "белая лента" по ТУ 6-09-1678-86.

А.3.14 Дополнительные средства измерений, оборудование и реактивы для установления массовой концентрации дибутилдитиофосфата натрия (см. раздел 4.3).

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Флотореагент «Аэрофлот натриево-бутиловый» по ТУ 2452-02-98712376-2008 с содержанием дибутилдитиофосфата натрия $(C_4H_9O)_2PSSNa$ не менее 60 %.

А.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

А.5.1 Приготовление аттестованного раствора дибутилдитиофосфата натрия АР1-ДТФ

На лабораторных весах взвешивают в бюксе 0,042-0,043 г тщательно перемешанного фарфоровым шпателем образца «Аэрофлот натриево-бутиловый», навеску растворяют в стакане в 500 $см^3$ дистиллированной воды, тщательно перемешивают и фильтруют раствор в склянку вместимостью 500 $см^3$ через складчатый бумажный фильтр «белая лента». Первую порцию фильтрата отбрасывают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию дибутилдитиофосфата натрия 0,051 мг/$см^3$. Аттестованное значение массовой концентрации дибутилдитиофосфата натрия в растворе АР1-ДТФ устанавливают согласно А.6.

А.5.2 Приготовление аттестованного раствора дибутилдитиофосфата натрия АР2-ДТФ

Объем аттестованного раствора АР1-ДТФ V, $см^3$, который необходимо взять для приготовления аттестованного раствора АР2-ДТФ, рассчитывают по формуле

$$V = \frac{0{,}005 \cdot V_1}{C_1}, \qquad (А.1)$$

где V_1 – объем мерной колбы, $см^3$;

C_1 – массовая концентрация дибутилдитиофосфата натрия в аттестованном растворе АР1-ДТФ, $мг/см^3$.

Рассчитанный объем аттестованного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Аттестованному раствору АР2-ДТФ приписывают массовую концентрацию дибутилдитиофосфата натрия 0,0050 $мг/см^3$.

А.6 Установление аттестованного значения массовой концентрации дибутилдитиофосфата натрия в аттестованном растворе АР1-ДТФ

Аттестованное значение массовой концентрации дибутилдитиофосфата натрия в аттестованном растворе АР1-ДТФ находят по концентрации органического фосфора, которую, в свою очередь, определяют по разности между концентрацией общего фосфора и концентрацией фосфора фосфатов. Для проведения определений отбирают пипеткой 50 $см^3$ раствора АР1-ДТФ, помещают его в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. В полученном вспомогательном растворе определяют массовую концентрацию общего фосфора согласно РД 52.24.387 и фосфора фосфатов – согласно РД 52.24.382. Проводят не менее 8 параллельных определений каждого показателя и находят среднее арифметическое результатов измерений. Рассчитывают массовую концентрацию органического фосфора в растворе АР1-ДТФ $Р_{орг}$, $мг/см^3$, по формуле

$$Р_{орг} = \left(\overline{Р}_{общ} - \overline{Р}_{ф}\right) \cdot \frac{1}{50}, \qquad (А.2)$$

где $\overline{Р}_{общ}$ - массовая концентрация общего фосфора во вспомогательном растворе, $мг/дм^3$;

$\overline{Р}_{ф}$ - массовая концентрация фосфора фосфатов во вспомогательном растворе, $мг/дм^3$.

Расчет аттестованного значения массовой концентрации дибутилдитиофосфата натрия в растворе АР1-ДТФ C_1, мг/см^3, выполняют по формуле

$$C_1 = \frac{P_{орг} \cdot 264{,}32}{30{,}97}, \qquad (А.3)$$

где 264,32 и 30,97 – молярные массы дибутилдитиофосфата натрия и фосфора, соответственно, г/моль.

А.7 Расчет погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации растворов АР1-ДТФ и АР2-ДТФ

А.7.1 Погрешность определения массовой концентрации органического фосфора во вспомогательном растворе $\Delta_{Рорг}$, мг/см^3, рассчитывают по формуле

$$\Delta_{Рорг} = \sqrt{\left(\Delta^2_{Робщ} + \Delta^2_{Рф}\right) \cdot \frac{2}{8}}, \qquad (А.4)$$

где $\Delta_{Робщ}$ – значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации фосфора общего $\overline{P}_{общ}$ согласно РД 52.24.382-2006, мг/дм^3;

$\Delta_{Рф}$ – значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации фосфора фосфатов $\overline{P}_{ф}$ согласно РД 52.24.387-2006, мг/дм^3;

2 – число параллельных определений фосфора общего и фосфора фосфатов согласно РД 52.24.382-2006 и РД 52.24.387-2006;

8 – фактическое число параллельных определений при измерении массовой концентрации органического фосфора во вспомогательном растворе.

Поскольку концентрация фосфора фосфатов в растворе значительно ниже концентрации общего фосфора, но, как правило, неизвестна, принимают допущение, что погрешность ее определения не превышает 30 % от погрешности определения общего фосфора. Таким образом, погрешность определения массовой концентрации органического фосфора во вспомогательном растворе равна

$$\Delta_{Рорг} = \sqrt{\left(0{,}025^2 + 0{,}3^2 \cdot 0{,}025^2\right) \cdot \frac{2}{8}} = 0{,}014 \text{ мг/дм}^3.$$

А.7.2 Погрешность установления аттестованного значения массовой концентрации дибутилдитиофосфата натрия в растворе АР1-ДТФ Δ_1, мг/см^3, вычисляют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{Popr}}{P_{opr}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V2}}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V3}}{V_3}\right)^2}, \qquad (А.5)$$

где Δ_{V2} – предельное значение возможного отклонения объема V_2 от номинального значения, см^3;

V_2 – вместимость мерной колбы, используемой для приготовления вспомогательного раствора, см^3;

Δ_{V3} – предельное значение возможного отклонения объема V_3 от номинального значения, см^3;

V_3 – объем раствора АР1-ДТФ, отбираемый пипеткой для приготовления вспомогательного раствора, см^3.

Погрешность установления аттестованного значения массовой концентрации дибутилдитиофосфата натрия в растворе АР1-ДТФ равна

$$\Delta_1 = 0{,}051 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}014}{0{,}30}\right)^2 + \left(\frac{0{,}8}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{50}\right)^2} = 0{,}0024 \text{ мг/см}^3.$$

А.7.3 Погрешность установления аттестованного значения массовой концентрации дибутилдитиофосфата натрия в растворе АР2-ДТФ Δ_2, мг/см^3, вычисляют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2}, \qquad (А.6)$$

где C_2 – массовая концентрация дибутилдитиофосфата натрия в растворе АР2-ДТФ, мг/см^3.

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объема V от номинального значения, см^3;

Δ_{V1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см^3;

Погрешность установления аттестованного значения массовой концентрации дибутилдитиофосфата натрия в растворе АР2-ДТФ равна

$$\Delta_2 = 0{,}005 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}0024}{0{,}051}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{9{,}6}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2} = 0{,}00024 \text{ мг/см}^3.$$

А.8 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

А.9 Требования к квалификации исполнителей

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 1 года.

А.10 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины массовой концентрации дибутилдитиофосфата натрия в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.11 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-ДТФ хранят в темной склянке в холодильнике до изменения внешнего вида (появления окраски или осадка), но не более 3 мес.

Аттестованный раствор АР2-ДТФ хранят в холодильнике не более недели.

РД 52.24.452-_____

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата внесения изменения	Дата введения изменения
	измененной	замененной	новой	аннулированной				

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

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

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63

gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений **№452.01.00175-2011**

Методика измерений массовой концентрации дитиофосфатов в водах экстракционно-фотометрическим методом,

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

и регламентированная РД 52.24.452-_____ «Массовая концентрация дитиофосфатов в водах. Методика измерений экстракционно-фотометрическим методом» (22 с.),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

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 измерений и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измеряемых массовых концентраций дитиофосфатов, 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
От 5,0 до 60,0 включ.	0,1+0,019 ·X	0,1+0,027 ·X	0,1+0,065 ·X	0,2+0,084 ·X

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измеряемых массовых концентраций дитиофосфатов, X, мкг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мкг/дм^3
От 5,0 до 60,0 включ.	0,3+0,053 ·X	0,3+0,075·X

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, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.452-_____.

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

Дата выдачи 14.05.2011.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru