ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного
С.А. Хахалин
сентября 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭФИРОИЗВЛЕКАЕМЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2.142-98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1998 г.
(издание 2011 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику:

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФБУ «ФЦАО»).

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н.  В.С. Талисманов

Разработчик:

Аналитический центр ЗАО «РОСА»
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35
Телефон: (495) 439 52 13
Факс: (495) 439 13 00

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

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает гравиметрическую методику выполнения измерений массовых концентраций эфироизвлекаемых веществ в природных и сточных водах в диапазоне от 2 до 8000 мг/дм^3.

К эфироизвлекаемым веществам относят сумму органических соединений, растворяющихся в диэтиловом эфире.

Блок-схема анализа приведена в Приложении 1.

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений массовых концентраций эфироизвлекаемых веществ с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в табл. 1.

Т а б л и ц а 1 - Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости, правильности и повторяемости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости, (стандартное отклонение воспроизводимости) σ_R,%	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при P=0,95), $\pm \delta_C$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), $\pm \delta$, %
от 2 до 10 вкл	12	17	12	35
св. 10 до 200 вкл	10	14	8	29
св. 200 до 8000 вкл.	6	8	5	16

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Определение содержания эфироизвлекаемых веществ осуществляют путем их экстракции диэтиловым эфиром из насыщенной хлоридом натрия и подкисленной пробы воды и взвешивания остатка после удаления эфира.

4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

4.1. Средства измерений и вспомогательное оборудование

- Весы лабораторные с максимальной нагрузкой 200 г 2 класса точности по ГОСТ Р 53228.
- Баня песчаная с температурным режимом 40–70 °С, снабженная регулятором температуры, например, фирмы «Gerhardt».

- Бидистиллятор стеклянный по ТУ 25-11.1592 или установка для получения деионизированной воды 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501.
- Стандартный образец состава жиров (ГСО), например, ГСО 9437 с массовой долей суммы триглицеридов жирных кислот не менее 99 %.
- Спринцовка для медицинских процедур (груша резиновая) с мягким наконечником по ТУ 9398-005-05769082.
- Устройство для встряхивания емкостей с жидкостью любого типа, например, шюттель-аппарат на 5 мест для делительных воронок вместимостью 1 дм^3, например, фирмы «Agitelec».
- Холодильник бытовой, обеспечивающий температуру холодильной камеры (2–10) °С.
- Шкаф сушильный типа СНОЛ ТУ 16-681.032.
- Эксикатор 2-250 по ГОСТ 25336.

Допускается использовать средства измерений и вспомогательные устройства любой другой марки, имеющие аналогичные технические и метрологические характеристики.

4.2. Посуда лабораторная

- Колбы конические вместимостью 100 и 250 см^3 по ГОСТ 25336.
- Воронки конические В-75-140 ХС по ГОСТ 25336.
- Делительные воронки вместимостью 1000 см^3 по ГОСТ 25336.
- Мензурки вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 1770, класс точности 2.
- Пипетки градуированные вместимостью 5 см^3 по ГОСТ 29227, класс точности 2.

4.3. Реактивы и материалы

- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деионизированная (по ГОСТ Р 52501 2 степени чистоты).
- Диэтиловый эфир, ч.д.а. по ТУ 2600-001-45682126.
- Натрий сульфат безводный, ч.д.а., ГОСТ 4166.
- Натрий хлористый, х.ч., ГОСТ 4233.
- Осушитель для эксикатора, например, силикагель гранулированный крупнопористый технический, марки КСКГ по ГОСТ 3956.
- Серная кислота (d=1,84), х.ч., ГОСТ 4204.
- Фильтры «белая лента» диаметром 12,5 см.

Допускается использовать другие реактивы при условии, что их квалификация не хуже указанных.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

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

5.2. При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019.

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

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

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию техника-химика или лаборанта-химика, обученных данной методике.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(20–28) °С
влажность воздуха	не более 80 % при температуре 25 °С
частота переменного тока	(50±1) Гц
напряжение в сети	(220±22) В

8. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

8.1. Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592 «Вода. Общие требования к отбору проб» в стеклянные флаконы вместимостью 0,5 дм^3. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 0,5 дм^3, на анализ используют весь объем пробы.

8.2. Пробу анализируют в течение суток с момента отбора. Если такой возможности нет, то пробу можно хранить в холодильнике при температуре (2–10) °С не более трех суток, добавив 5 см^3 концентрированной серной кислоты к 0,5 дм^3 пробы воды.

8.3. При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывают:

- место, дату и время отбора;
- определяемый показатель;
- шифр пробы;
- должность, фамилию отбирающего пробу.

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Подготовку весов и вспомогательного оборудования к работе осуществляют в соответствии с инструкциями по эксплуатации.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Если проба не была предварительно законсервирована кислотой, то во флакон с пробой (500 $см^3$) добавляют 5 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Пробу полностью переносят в делительную воронку вместимостью 1 $дм^3$ и добавляют хлористый натрий до получения насыщенного раствора. Флакон из-под пробы ополаскивают небольшим количеством диэтилового эфира (5–10 $см^3$) и добавляют его в делительную воронку с пробой. Далее проводят экстракцию пробы одним из нижеприведенных способов.

Проведение экстракции ручным способом:

В делительную воронку с пробой добавляют 25 $см^3$ диэтилового эфира и интенсивно встряхивают в течение 3 минут, открывая периодически кран воронки, чтобы выпустить пары эфира, содержимое отстаивают до полного разделения слоев.

Затем водный слой сливают в склянку из под пробы, а эфирный – в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$. Экстракцию повторяют еще два раза, экстракты обьединяют в конической колбе вместимостью 250 $см^3$.

Проведение экстракции с использованием шюттель-аппарата:

В делительную воронку с пробой добавляют 75 $см^3$ диэтилового эфира, закрывают притертой пробкой, несколько раз интенсивно встряхивают, открывая периодически кран воронки, чтобы выпустить пары диэтилового эфира. Делительную воронку устанавливают в кольцо шюттель-аппарата, закрепляют держателем и включают шюттель-аппарат на 10 мин со скоростью 50–60 встряхиваний в мин. После остановки шюттель-аппарата делительную воронку оставляют в покое до полного разделения слоев (не менее чем на 20 мин). Эфирный экстракт собирают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$.

Для отделения остатков воды в колбу с эфирным экстрактом добавляют безводный сульфат натрия до исчезновения водной эмульсии. Затем эфирный экстракт пропускают через коническую воронку с бумажным фильтром, предварительно промытым чистым эфиром, собирая экстракт в сухую взвешенную коническую колбу вместимостью 100 $см^3$. Колбу, в которой был эфирный экстракт с сульфатом натрия, ополаскивают диэтиловым эфиром, пропускают его через ту же воронку, что и пробу и переносят во взвешенную колбу. Упаривают эфир на песчаной бане при температуре (50±5) °С до объема ~ 0,1 $см^3$. Остатки растворителя удаляют продуванием

воздуха, например, с помощью резиновой груши: на конец резиновой груши надевают стеклянную трубку, которую держат на весу, не касаясь стенок колбы, и делают 4–5 легких нажимов баллона. Колбу ставят в эксикатор и через 40 мин взвешивают, снова ставят в эксикатор. Процедуру повторяют до получения постоянной массы.

Аналогичным образом проводят анализ холостой пробы с 500 $см^3$ дистиллированной воды. Результаты анализа холостой пробы учитывают при расчете массовой концентрации эфироизвлекаемых веществ. Анализ холостой пробы обязательно проводят при смене партии любого из реактивов или замене оператора, но не реже чем через каждую серию из 50–60 проб.

11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Расчет массовой концентрации эфироизвлекаемых веществ в пробе (X, $мг/дм^3$) выполняют по формуле:

$$X = (A - B) \times 1000/V, \text{ (мг/дм}^3\text{), где}$$

A – масса колбы с эфироизвлекаемыми веществами, г;

B – масса пустой колбы, г;

V – объем воды, взятой на анализ, $дм^3$.

1000 – коэффициент перевода единиц измерения: $г/дм^3$ в $мг/дм^3$.

Массовую концентрацию эфироизвлекаемых веществ в холостой пробе рассчитывают аналогичным образом и из результата анализа вычитают результат анализа холостой пробы.

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений в протоколе анализа представляют в виде:

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

где $\Delta = \delta * 0{,}01 * X$,

δ - значение показателя точности (см. табл. 1).

Результаты измерений округляют с точностью до:
при массовой концентрации:

от 2 $мг/дм^3$ до 100 $мг/дм^3$	– 0,1 $мг/дм^3$;
свыше 100 $мг/дм^3$ до 1000 $мг/дм^3$	– 1 $мг/дм^3$;
свыше 1000 $мг/дм^3$	– 10 $мг/дм^3$

13. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1. При получении двух результатов измерений (X_1, X_2) в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют проверку приемлемости результатов в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725 (часть 6, раздел 5.2.).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200\frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \le r$$

Значения r приведены в таблице 2.

13.2. При получении результатов измерений в двух лабораториях ($X_{лаб1}$, $X_{лаб2}$) проводят проверку приемлемости результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725 (часть 6, раздел 5.3).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200\frac{|X_{лаб1} - X_{лаб2}|}{X_{лаб1} + X_{лаб2}} \le R$$

Значения R приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2 - Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %
от 2 до 10 вкл	34	47
св 10 до 200 вкл	28	39
св. 200 до 8000 вкл	17	22

14. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- Контроль стабильности результатов измерений путем контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности и погрешности в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725, часть 6 (образец для контроля готовят в дистиллированной воде весовым способом с использованием ГСО состава жиров или жира растительного или животного происхождения (подсолнечного масла, сливочного масла и др.). Анализируют приготовленный образец по п.10, используя весь объем образца

для контроля. Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

- Оперативный контроль процедуры измерения путем оценки погрешности (при необходимости), например, с использованием образцов для контроля (см. п. 14.2).

14.2 Оперативный контроль процедуры измерений с применением образцов для контроля

В качестве образцов для контроля готовят образцы в дистиллированной воде весовым способом с использованием ГСО состава жиров. На анализ используют весь объем приготовленного образца для контроля.

Примечание: Допускается для приготовления образцов для контроля использовать масло растительного или животного происхождения, содержание эфироизвлекаемых веществ в которых принимается за 100%.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры Кк с нормативом контроля К.

Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

$$Кк = |X-C|,$$

X – результат контрольного измерения массовой концентрации вещества в образце для контроля;

C – аттестованное значение определяемого компонента в образце для контроля.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_л,$$

где $\Delta_л$ – характеристика погрешности аттестованного значения вещества в образце для контроля, установленная в лаборатории при реализации методики

Примечание: На первом этапе проведения контроля после внедрения методики допускается считать $\Delta_л = 0{,}84\,\Delta$ *, где* Δ *– приписанная характеристика погрешности методики, которую рассчитывают по формуле:*

$$\Delta = 0{,}01 \times C \times \delta$$

Значения δ приведены в таблице 1.

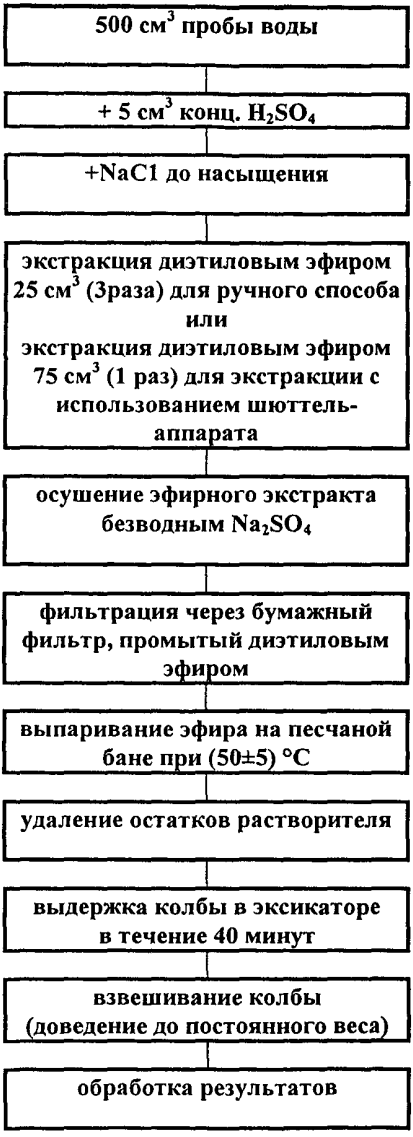
Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$Кк \leq К$$

При невыполнении условия контроль повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 (рекомендуемое)

Блок-схема анализа эфироизвлекаемых веществ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 018/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации эфироизвлекаемых веществ в природных и сточных водах гравиметрическим методом,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава природных и сточных вод,

разработанная Аналитическим центром ЗАО «РОСА» 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35,

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2.142-98 «Методика измерений массовой концентрации эфироизвлекаемых веществ в природных и сточных водах гравиметрическим методом» 2011 г., на 8 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 листе.

Директор ФБУ «ФЦАО» **С.А. Хахалин**

Дата выдачи: 12.10.2011 г.

125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, 1, стр. 1, тел.: (495) 943-29-44, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-08/003 ФНС РФ) тел.: 645-8888, 608-7617, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 018/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации эфироизвлекаемых веществ в природных и сточных водах гравиметрическим методом
на 1 листе

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное значения среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95) $\pm\delta$, %
От 2 до 10 вкл.	12	17	12	35
Св. 10 до 200 вкл.	10	14	8	29
Св. 200 до 8000 вкл.	6	8	5	16

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Оот 2 до 10 вкл.	47
Св. 10 до 200 вкл.	39
Св. 200 до 8000 вкл.	22

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389, дата выдачи: 24.11.2009 г.) Т.Н. Попова

[1] Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k = 2

gost.e-ecolog.ru