МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Министра
_____ В.Ф. Костин
августа 1995 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.

ПНД Ф 14.1:2.16—95

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Москва 1995г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Минприроды РФ.



Главный метролог Минприроды РФ **А.А.Карпухин**

Начальник ГУАК **Г.М.Цветков**

Разработчик: ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России – ФГУ «ФЦАМ» (ранее ГУАК Минприроды РФ и ФГУ «ЦЭКА» МПР России).

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1-2002 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.01.03.017/2004 в МВИ внесены изменения ***(Протокол № 1 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ» МПР России от 03.03.2004).***

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает фотометрическую методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них синтетических поверхностно-активных веществ (катионных) при массовой концентрации от 0,05 до 0,5 мг/дм^3.

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Таблица 1

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспризводимости), σ_R, %
от 0,05 до 0,1 вкл.	27	9	13
св. 0,1 до 0,5 вкл.	23	8	11

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

– оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика предназначена для определения массовой концентрации в пробах природных и очищенных сточных вод синтетических поверхностно-активных веществ (катионных) фотометрическим методом. Метод основан на образовании окрашенного соединения при взаимодействии катионных веществ с бромфеноловым синим, экстрагируемого хлороформом. Оптическую плотность измеряют при длине волны $\lambda = 416$ нм.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, оборудование и материалы:

3.1. Средства измерений, оборудование и материалы

3.1.1. Фотоэлектроколориметр ФЭК-60 или любой другой, имеющий метрологические характеристики не хуже указанного.

3.1.2. Весы лабораторные 2 кл точности, ВЛР-200 по ГОСТ 24104-01.

3.1.3. Пипетки 1-2-2-5

1-2-2-10 по ГОСТ 29227-91

3.1.4. Колбы 2-50-2

2-100-2 по ГОСТ 1770-74

3.1.5. Цилиндры 1-25 по ГОСТ 1770-74

3.1.6. Кюветы с толщиной оптического слоя 30 мм.

3.1.7. Воронки В-25-38 ХС по ГОСТ 25336-82.

3.1.8. Воронки делительные ВД-1-250 ХС по ГОСТ 25336-82.

3.1.9. Пробирки П3-25 ХС по ГОСТ 25336-82.

3.1.10. Стаканы Н-1-1000 ТХС;

Н-2-2000 ТХС по ГОСТ 25336-82.

3.1.11. Бумага универсальная индикаторная ТУ 6-09-1181-76.

3.1.12. ГСО 8068-94 состава цетилпиридиния хлористого (массовая доля основного вещества 97-100%, погрешность 1,5%)

3.2 Реактивы

3.2.1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

3.2.2. Гидроксид натрия по ГОСТ 4328-77.

3.2.3. Лимонная кислота по ГОСТ 3652-69.

3.2.4. Соляная кислота по ГОСТ 3118-77.

3.2.5. Бромфеноловый синий по ТУ 6-09-4530-77.

3.2.6. Хлороформ по ТУ 6-09-4263-76.

3.2.7. Препарат того катионоактивного СПАВ, которое содержится в пробе.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

4.5. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим и средне-специальным образованием, имеющих навыки работы на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре и владеющих техникой экстракционно-фотометрического анализа.

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

температура окружающего воздуха (20±5)°С;

атмосферное давление (84-106) кПа (630-800 мм.рт.ст);

относительная влажность (80±5)%;

частота переменного тока (50±1) Гц;

напряжение в сети (220±10) В.

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы.

7.1. Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра или фотоэлетроколориметра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

7.2. Приготовление вспомогательных растворов

7.2.1. Приготовление раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 1 моль/дм^3.

На аналитических весах взвешивают 40,00 г гидроксида натрия и растворяют в 1 дм^3 свежепрокипяченной и охлажденной воды.

7.2.2. Приготовление раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм.

На аналитических весах взвешивают 0,40 г гидроксида натрия и растворяют в 1 дм^3 свежепрокипяченной и охлажденной воды.

7.2.3. Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3.

6,4 см^3 соляной кислоты осторожно, небольшими порциями, перемешивая, вливают в воду. После охлаждения доводят объем раствора до 1 дм^3 водой и перемешивают.

7.2.4. Приготовление цитратного буферного раствора.

Растворяют 21,00 г лимонной кислоты в 200 см^3 раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 1 моль/дм^3 и разбавляют водой до 1 дм^3. Отобрав 309 см^3 полученного раствора, разбавляют его раствором соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 до 1 дм^3.

7.2.5. Приготовление раствора бромфенолового синего.

На аналитических весах взвешивают 0,150 г бромфенолового синего, растворяют в 200 см^3 раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм^3 и к полученному раствору приливают 42 см^3 р-ра соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3.

7.3. Приготовление аттестованных растворов СПАВ

7.3.1. Приготовление основного градуировочного раствора катионных ПАВ концентрацией 1000 мг/дм^3.

Основной градуировочный раствор катионных ПАВ готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой инструкцией.

В случае отсутствия ГСО на аналитических весах взвешивают 1,00 г того катионного ПАВ, которое содержится в пробе. Растворяют при нагревании в дистиллированной воде. Охлаждают до комнатной температуры и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

7.3.2. Приготовление промежуточного градуировочного раствора катионных ПАВ концентрацией 50 мг/дм^3.

10 см^3 основного градуировочного раствора (по п.7.3.1) вносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки.

Срок хранения раствора 2 месяца.

7.3.3. Приготовление рабочего градуировочного раствора катионных ПАВ концентрацией 5 мг/дм^3.

10 см^3 промежуточного градуировочного раствора (по п.7.3.2) вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки.

Раствор готовят в день проведения анализа.

7.4. Градуировка прибора

Для построения градуировочных кривых необходимо приготовить образцы для градуировки анализируемых компонентов с концентрациями примерно 0,05-0,5 мг/дм^3. Условия анализа, его проведение должны соответствовать описанным в пунктах 6 и 9.

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

Погрешность обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки не превышает 3,2 % .

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Аликвотная часть градуировочного раствора катионоактивных ПАВ - конц.5 мг/дм^3, помещаемая в мерную колбу вместимостью 100 см^3, (см^3)	Массовая концентрация катионоактивных ПАВ в градуировочных растворах, мг/дм^3
1	0,0	0,00
2	1,0	0,05
3	2,0	0,10
4	3,0	0,15
5	4,0	0,20
6	6,0	0,30
7	8,0	0,40
8	10,0	0,50

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – величину концентрации вещества в мг/дм^3.

7.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проверяют не реже одного раза в месяц или при смене партии реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

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

$$| X - C | \leq 1{,}96\sigma_{R_л},$$

где X – результат контрольного измерений массовой концентрации катионных ПАВ в образце для градуировки, мг/дм^3;

C – аттестованное значение массовой концентрации катионных ПАВ в образце для градуировки, мг/дм^3;

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

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_л} = 0{,}84\,\sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

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

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

8. ОТБОР ПРОБ, ИХ КОНСЕРВИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями **ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб"**[Ф].

Если на поверхности водоема наблюдается пена, то при отборе пробы следует не допускать, чтобы она попала в пробу.

ПНД Ф 14.1.16-95 [Ф] *Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

СПАВ - неустойчивый компонент и его определение следует проводить вскоре после отбора пробы. Если это невозможно, пробу консервируют прибавлением 2-4 см^3 хлороформа на 1 дм^3 исследуемой воды и хранят при температуре 3-5°С 2-3 суток.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений массовых концентраций СПАВ (катионоактивных) в пробах природных и очищенных сточных вод выполняют следующие операции:

100 см^3 пробы природной или очищенной сточной воды помещают в делительную воронку вместимостью 250 см^3. Прибавляют 10 см^3 цитратного буферного раствора, 5 см^3 раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3, замеряют pH (значение pH анализируемого раствора должно быть = 2, при котором бромфеноловый синий имеет желтую окраску), добавляют 2 см^3 раствора бромфенолового синего и 50 см^3 хлороформа.

Взбалтывают 3 минуты равномерно, но не слишком сильно. Полученный хлороформный экстракт фильтруют через фильтровальную бумагу, предварительно смоченную хлороформом, отбрасывая первые 5 см^3 фильтрата. Измеряют оптическую плотность оставшегося раствора при длине волны λ=416 нм.

Раствором сравнения служит хлороформ.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

10.1. Обработку результатов анализа массовых концентраций КПАВ проводят по формуле: $$X = \frac{a * 100}{V},$$

где a – массовая концентрация катионных ПАВ, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

100 – объем, до которого доводят пробу анализируемой воды, см^3;

V – объем пробы, взятый для анализа, см^3.

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

Таблица 3

Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P = 0,95

Диапазон измерений, (ПАВ катионные в расчете на цетилпиридиний-ион), мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
св. 0,05 до 0,1 вкл.	36
от 0,1 до 0,5 вкл.	31

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

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

11.1.Результат анализа X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X$. Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

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

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

11.2. В том случае, если массовая концентрация КПАВ в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы их массовая концентрация соответствовала регламентированному диапазону.

Результат анализа X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta'$, P=0,95,
где $\pm \Delta'$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину погрешности взятия аликвоты.

12. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

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

12.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = | X' - X - С_д |$$

где X' – результат анализа массовой концентрации катионных ПАВ в пробе с известной добавкой,

X – результат анализа массовой концентрации катионных ПАВ в исходной пробе.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$К = \sqrt{\Delta^2_{л,X'} + \Delta^2_{л,X}},$$

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

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \quad (1)$$

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

12.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C' - C |$$

где C' – результат анализа массовой концентрации катионных ПАВ в образце для контроля;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л,$$

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

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \quad (2)$$

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

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

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

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

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

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

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.017 / 2004
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации катионных поверхностно-активных веществ в пробах природных и очищенных сточных вод экстракционно-фотометрическим методом,*

разработанная *ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва),*

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

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

Диапазон измерений (ПАВ катионные в расчете на цетилпиридиний-ион), мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
от 0.05 до 0.1 вкл.	27	9	13
св. 0.1 до 0.5 вкл.	23	8	11

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

Диапазон измерений (ПАВ катионные в расчете на цетилпиридиний-ион), мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0.05 до 0.1 вкл.	36
св. 0.1 до 0.5 вкл.	31

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

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

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

4. Дата выдачи свидетельства 02.02.2004 г.

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский

gost.e-ecolog.ru