ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.488-2006

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЛЕТУЧИХ ФЕНОЛОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПОСЛЕ ОТГОНКИ С ПАРОМ

Ростов-на-Дону
2006

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт»

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд хим. наук , И.А.Рязанцева

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА и ГУ «НПО «Тайфун» Росгидромета

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 25 сентября 2006 г.

5 АТТЕСТОВАН ГУ «Гидрохимический институт», свидетельство об аттестации .№.143.24-2006 от 30.01.06

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.488-2006 от 20.10.2006.

Внесен в Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора за номером ФР. 1.31.2006.03466.

7 ВЗАМЕН РД 52.24.488-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации суммы летучих фенолов в водах фотометрическим методом после отгонки с паром»

Введение

Фенолы - производные бензола с одной или несколькими гидроксильными группами. Группа моногидроксипроизводных бензола, объединяемая термином "летучие фенолы", включает в себя ряд соединений, перегоняющихся с водяным паром. Обычно к ним относят фенол, метилфенолы (крезолы), диметилфенолы (ксиленолы), этилфенолы, гваякол, монохлорфенолы и некоторые другие производные фенола с небольшими алкильными радикалами или другими заместителями. В том случае, когда летучие фенолы определяют фотометрическим методом, выражая результат анализа в пересчете на собственно фенол, полученную величину согласно стандарту ИСО 6439-90 «Качество воды. Определение фенольного индекса с 4-аминоантипирином. Спектрофотометрические методы после перегонки» обозначают также термином «фенольный индекс». Производные фенола, имеющие в пара-положении такие заместители как алкильные, арильные или нитрогруппы не вступают в реакцию с 4-аминоантипирином, поэтому даже при высокой концентрации их в воде они не будут определяться в составе летучих фенолов, определяемых фотометрическим методом (фенольного индекса).

Фенолы могут образовываться в природных водах в результате естественных процессов метаболизма водных организмов, при биохимическом распаде и трансформации органических веществ. Основными источниками антропогенного поступления фенолов в водные объекты являются сточные воды многих отраслей промышленности - химической, коксо- и нефтехимической, текстильной, целлюлозно-бумажной и др.

Фенолы в водах могут находиться в растворенном состоянии в виде фенолятов, и свободных фенолов.

Содержание фенолов в незагрязненных природных водах, как правило, не превышает десятых долей микрограмма в литре, редко повышаясь до единиц микрограмма в литре, например, при дефиците кислорода, обусловленном продолжительным подледным периодом на некоторых водных объектах. Повышение содержания фенолов свидетельствует о загрязнении водного объекта.

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 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 даже при очень низких концентрациях, поэтому содержание фенола и его производных в природных водах нормируют. Предельно допустимая концентрация (ПДК) фенола в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет 0,001 мг/дм^3. Эта же величина ПДК установлена для суммы летучих фенолов, выраженной в пересчете на фенол (фенольного индекса) для водных объектов хозяйственно-питьевого водопользования при условии применения хлора для обеззараживания воды в процессе ее очистки и при определении условий сброса сточных вод, подвергающихся обеззараживанию хлором. В других случаях допускается присутствие летучих фенолов в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно бытового водопользования в концентрации 0,1 мг/дм^3.

В соответствии с «Инструкцией по формированию и представлению оперативной информации об экстремально высоких и высоких уровнях загрязнения поверхностных вод, а также их аварийном загрязнении» ИГКЭ, Москва, 2001 г., при оценке загрязнения природных вод фенолами во всех случаях в качестве ПДК используется величина 0,001 мг/дм^3.

РД 52.24.488-2006

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЛЕТУЧИХ ФЕНОЛОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПОСЛЕ ОТГОНКИ С ПАРОМ

Дата введения 2006-10-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - методика) массовой концентраций летучих фенолов (в сумме) в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 2,0 до 30,0 мкг/дм^3 в пересчете на фенол экстракционно-фотометрическим методом после отгонки с паром.

Допустимо выполнение измерений в пробах воды с массовой концентрацией летучих фенолов, превышающей 30,0 мкг/дм^3, после соответствующего разбавления пробы дистиллированной водой.

1.2 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.

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, А.3, А.4, В.3.

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

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 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Диапазон измерений массовой концентрации фенолов 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 при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 2,0 до 24,0 включ.	0,3+0,030·X	0,4+0,043·X	0,2+0,081·X	0,6+0,15·X
Св. 24,0 до 30,0 включ.	0,7	0,9	1,5	2,3

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией летучих фенолов свыше 30 мкг/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ – погрешность измерения концентрации летучих фенолов в разбавленной пробе; η - степень разбавления.

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 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

4.1.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, КФК-2, СФ-46, СФ-56 и др.).

4.1.2 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

4.1.3 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с пределом взвешивания 200 г.

4.1.4 pH-метр или иономер любого типа с измерительным стеклянным и вспомогательным хлорсеребряным электродами.

4.1.5 Государственный стандартный образец состава раствора фенола в этаноле ГСО 7270-96. (далее - ГСО).

4.1.6 Термометры лабораторные по ГОСТ 29224-91 с взаимозаменяемым конусом 14/23 с диапазоном измеряемых температур до 100 ^{0}С и с взаимозаменяемым конусом 19/26 с диапазоном измеряемых температур до 200 ^{0}С и ценой деления не более 1 ^{0}С.

4.1.7 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см^3 - 1 шт.

100 $см^3$ - 1 шт.
1000 $см^3$ - 2 шт.

4.1.8 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2 или пробирки исполнения 2 с притертыми стеклянными пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью 25 $см^3$ - 8-10 шт.

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

4.1.10 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 5 $см^3$ - 2 шт.

4.1.11 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 $см^3$ - 3 шт.
25 $см^3$ - 1 шт.
50 $см^3$ - 2 шт.
100 $см^3$ - 1 шт.
500 $см^3$ - 3 шт.
1000 $см^3$ - 1 шт.

4.1.12 Пробирка коническая (исполнения 1) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$ - 1 шт.

4.1.13 Воронки делительные ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1 $дм^3$ - 5 шт.

4.1.14 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью:
50 $см^3$ - 2 шт.
100 $см^3$ - 3 шт.
600 $см^3$ - 2 шт.
1000 $см^3$ - 1 шт.

4.1.15 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром:
25- 36 см - 4 шт.
56 см - 2 шт.

4.1.16 Установки для отгонки фенолов (колбы круглодонные К-1 или плоскодонные П-1, ТХС, со взаимозаменяемым конусом 29/32 вместимостью 1000 $см^3$; колбы плоскодонные П-2 вместимостью 500 $см^3$; переходы П1 исполнения 1 со взаимозаменяемыми конусами керна 29/32, муфты 14/23; каплеуловители типа КО-14/23 – 100, холодильник типа ХПТ исполнения 3) по ГОСТ 25336-82.

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

4.1.18 Стаканчики для взвешивания СВ-19/9, СВ-24/10, СВ-34/12, СН 45/13 по ГОСТ 25336-82.

4.1.19 Установка из термически стойкого стекла (ТС) для перегонки растворителей (колба круглодонная К-1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1 $дм^3$, елочный дефлегматор длиной не менее 250 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32 , насадка Н1-19/26-14/23-14/23, холодильник с прямой трубкой ХПТ-1 с взаимозаменяемыми конусами 14/23, аллонж АИ -14/23) по ГОСТ 25336-82.

4.1.20 Пробирки П1, диаметром 12 мм, высотой 60 мм и пробки резиновые 12,5 мм 3 - 4 шт.

4.1.21 Палочки стеклянные длиной 15-18 см и 25-30 см.

4.1.22 Шпатели.

4.1.23 Склянки для хранения проб вместимостью 1 $дм^3$ с завинчивающейся пробкой и полиэтиленовым вкладышем.

4.1.24 Склянки для хранения растворов и растворителей вместимостью 100 $см^3$, 0,5 $дм^3$, 1,0 $дм^3$ из светлого и темного стекла.

4.1.25 Посуда полиэтиленовая для хранения растворов с завинчивающейся пробкой вместимостью 0,5 $дм^3$, 1,0 $дм^3$.

4.1.26 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.27 Электроплитки с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83, колбонагреватели.

4.1.28 Холодильник бытовой.

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

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

4.2.1 Фенол кристаллический по ТУ 6-09-40-3245-90, ч.д.а. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

4.2.3 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.4 Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, ч.д.а.

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

4.2.6 Калий железосинеродистый (гексацианоферрат калия) по ГОСТ 4206-75, ч.д.а.

4.2.7 4-Аминоантипирин по ТУ 6-09-3948-75, ч.д.а.

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

4.2.9 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

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

4.2.11 Железо(II) сернокислое 7-водное (сульфат железа(II)) по ГОСТ 4148-78, ч.д.а.

4.2.12 Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87.

4.2.13 Толуол по ГОСТ 5789-78, ч.д.а.

4.2.14 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.15 Универсальная индикаторная бумага pH 1-12 по ТУ 6-09-1181-76.

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

4.2.17 Вата медицинская гигроскипическая по ГОСТ 5556-81 или вата стеклянная.

4.2.18 Пленка тефлоновая или полиэтиленовая.

4.2.19 Стеклоткань или асбестовое полотно.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации летучих фенолов (в сумме) основано на отгонке фенолов с паром из подкисленной пробы воды, взаимодействии фенолов в отгоне с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата(III) калия и экстракции окрашенного соединения хлороформом. Оптическую плотность экстракта измеряют на фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 460 нм. При его отсутствии допустимо использование фотометра со светофильтром, имеющим максимум пропускания в диапазоне от 460 до 490 нм.

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 определений, относятся ко 2, 3 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 Сливы хлороформа запрещается выливать в канализацию. Их собирают в специальную тару и регенерируют или утилизируют в соответствии с действующими правилами. Непригодный к использованию градуировочный раствор фенола сливают в канализацию, разбавляя большим объемом воды.

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

6.6 Оператор, использующий кристаллический фенол для приготовления градуировочного раствора, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности.

7 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 1 года, освоившие методику.

8 Условия выполнения 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 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. Пробы отбирают в склянки с завинчивающимися пробками вместимостью 1 $дм^3$. Анализ проб желательно выполнить не позднее 4 ч с момента отбора пробы. В течение суток пробы можно хранить в холодильнике при температуре не выше 5 °С.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Аммонийно-аммиачный буферный раствор с pH 10,0-10,2

Растворяют 50 г хлорида аммония в 50 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 350 $см^3$ концентрированного раствора аммиака и проверяют pH раствора с помощью pH-метра. Если значение pH раствора отличается от величины 10,1±0,1, необходимо добавить раствор аммиака (при pH < 10), либо хлорид аммония или соляную кислоту (при pH > 10,2). На следующий день необходимо опять провести контроль pH и, при необходимости, довести его до нужной величины. Контроль следует осуществлять каждые 7 дней. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде.

10.1.2 Раствор 4-аминоантипирина, 2 %-ный

Растворяют 1,0 г 4-аминоантипирина в 50 $см^3$ дистиллированной воды, фильтруют и переносят в посуду из темного стекла. Раствор хранят в холодильнике в течение 7 дней, при комнатной температуре в темном месте не более 3 дней. Изменение окраски раствора является признаком его непригодности.

Для приготовления раствора пригоден реактив, имеющий бледно-желтую или кремовую окраску (почти бесцветный). Если реактив имеет темно-желтую или бурую окраску следует провести его очистку. Для этого в стакан вместимостью 50 $см^3$ поместить реактив (не более ¼ по высоте), прилить 25-30 $см^3$ толуола и хорошо перемешать палочкой. Дать отстояться, слить толуол и, при необходимости повторять промывание до тех пор, пока реактив не приобретет бледно-желтую (кремовую) окраску. После окончательного удаления толуола сушат реактив в вытяжном шкафу, периодически перемешивая, до полного удаления толуола. Хранить в плотно закрытой темной склянке.

10.1.3 Раствор гексацианоферрата(III) калия, 8 %-ный

Растворяют 4 г гексацианоферрата(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ в 50 $см^3$ дистиллированной воды, фильтруют, переносят в склянку из темного стекла. Раствор хранят в холодильнике в течение 5-7 дней, при комнатной температуре в темном месте не более 3 дней.

10.1.4 Раствор серной кислоты, 10 %-ный

К 450 $см^3$ дистиллированной воды, помещенной в термостойкий химический стакан вместимостью 600 $см^3$, при непрерывном перемешивании приливают 28 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают. Срок хранения не ограничен.

10.1.5 Раствор сульфата меди, 10 %-ный

Растворяют 50 г сульфата меди в 450 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив.

10.1.6 Раствор гидроксида натрия, 0,05 моль/$дм^3$

Растворяют 2 г гидроксида натрия в 1 $дм^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде. Срок хранения не ограничен.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией фенола (1,00±0,01) мг/$см^3$.

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Для приготовления градуировочного раствора № 1 отбирают 5,0 $см^3$ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 $см^3$ и переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Доводят объем в колбе до метки этиловым спиртом и

перемешивают. Массовая концентрация фенола в градуировочном растворе № 1 составляет 0,100 мг/см^3. Хранят раствор в холодильнике не более месяца.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 5,0 см^3 градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация фенола в градуировочном растворе № 2 составляет (5,00±0,07) мкг/см^3. Хранят раствор в холодильнике не более 3 сут.

10.2.2 При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор, приготовленный из фенола кристаллического. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении А.

10.3 Установление градуировочной зависимости

Для приготовления образцов для градуировки в делительные воронки вместимостью 1 дм^3 с помощью мерного цилиндра вместимостью 500 см^3 помещают 500 см^3 свежепрокипяченной и быстро охлажденной дистиллированной воды. Градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 см^3 в воду вносят 0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 см^3 градуировочного раствора с массовой концентрацией фенола 5,0 мкг/см^3. Массовая концентрация фенола в полученных образцах составит соответственно 0; 2.0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0 мкг/дм^3. Приготовленные образцы анализируют, как описано в разделе 11. Градуировочную зависимость оптической плотности от содержания фенолов рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при приготовлении нового буферного раствора или замене измерительного прибора.

10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.4.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при использовании новых партий 4-аминоантипирина, гексацианоферрата калия и хлороформа, но не реже 1 раза в квартал. Средствами контроля являются образцы используемые для установления градуировочной зависимости по 10.3 (не менее 3 образцов). Градуиро-

вочная характеристика считается стабильной при выполнении следующих условий:

$$|X\text{-}C| \le \sigma_R, \qquad (1)$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации фенола в образце, мкг/дм^3;

C - приписанное значение массовой концентрации фенола в образце, мкг/дм^3;

σ_R - показатель воспроизводимости для концентрации C, мкг/дм^3 (таблица 1).

Если условие стабильности не выполняется для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость.

10.4.2 При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации фенола 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 Выполнение измерений

11.1 Мерным цилиндром вместимостью 500 см^3 отбирают 500 см^3 анализируемой воды и помещают ее в плоскодонную (при использовании электроплитки) или круглодонную (при использовании колбонагревателя) колбу для отгонки. Добавляют 5 см^3 10 %-ного раствора сульфата меди и 10 см^3 10 %-ного раствора серной кислоты. Колбу помещают на электроплитку или в колбонагреватель, присоединяют каплеуловитель и холодильник. При использовании электроплитки

для уменьшения теплообмена колбу оборачивают асбестовым полотном или стеклотканью. Выходной отросток холодильника опускают в плоскодонную колбу вместимостью 500 $дм^3$, в которую предварительно помещают 10 $см^3$ раствора гидроксида натрия 0,05 моль/$дм^3$. Нижний конец трубки холодильника должен быть погружен в этот раствор. При необходимости его можно удлинить, пристыковав вплотную к трубке холодильника с помощью трубки из силиконовой резины или полихлорвинила стеклянную трубку нужной длины.

Нагрев колбы должен быть достаточно сильным так, чтобы отгонка пробы не превышала 3 ч, однако кипение пробы должно быть равномерным, спокойным; бурное кипение недопустимо. При необходимости можно добавить в колбу кипятильные камешки или капилляры.

По мере увеличения объема отгона колбу опускают так, чтобы трубка холодильника не была погружена в отгон более чем на 3 см. Когда объем отгона в колбе составит около 460 $см^3$ (на колбе заранее следует сделать соответствующую метку), отгонку прекращают.

11.2 Отгон переносят в делительную воронку вместимостью 1 $дм^3$, ополаскивают колбу 30-40 $см^3$ дистиллированной воды и переносят ее в ту же воронку. Приливают 10 $см^3$ буферного раствора, 3 $см^3$ 2 %-ного раствора 4-аминоантипирина и 3 $см^3$ 8 %-ного раствора гексацианоферрата(III) калия, перемешивая пробу после добавления каждого раствора, и оставляют на 10-15 мин. Затем дважды экстрагируют пробу хлороформом, используя для первой экстракции 20 $см^3$, второй - 10 $см^3$ хлороформа. Первую экстракцию выполняют в течение 2 мин, вторую - 1 мин. После расслоения фаз хлороформные экстракты фильтруют через комочек хлопковой или стеклянной ваты в мерную колбу или градуированную пробирку вместимостью 25 $см^3$ и доводят объем до метки чистым хлороформом.

11.3 Оптическую плотность экстракта измеряют в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно чистого хлороформа на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 460 нм; на фотометре, снабженном светофильтрами, используют светофильтр с максимумом пропускания в диапазоне от 460 до 490 нм. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

11.4 Мешающие влияния на выполнение измерений массовой концентрации фенолов могут оказать высокие концентрации интенсивно окрашенных соединений кислого характера, а также сильных восстановителей (например сульфитов), способных отгоняться с паром. Первые могут привести к завышению результата измерений, вторые – к занижению. Если в пробе присутствует активный хлор, сразу после отбора его следует восстановить добавляя избыток сульфата железа(II). Присутствие высоких концентраций указанных веществ в природных водах маловероятно, но при анализе очищенных сточных вод возможность мешающего влияния следует учитывать. Мешающее влияние других веществ устраняется в процессе отгонки.

11.5 Если массовая концентрация фенола в анализируемой пробе воды превышает 30 мкг/дм^3, отбирают аликвоту исходной пробы, содержащую не менее 10 мкг фенолов, разбавляют ее свежепрокипяченной дистиллированной водой до 500 см^3 и повторяют измерение.

11.6 Хлороформные экстракты после выполнения измерений, а также другие сливы хлороформа собирают в отдельную темную склянку с небольшим количеством дистиллированной воды и затем регенерируют. Описание процедуры регенерации приведено в приложении Б.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию летучих фенолов в анализируемой пробе воды X, мкг/дм^3, находят по градуировочной зависимости. Если выполнение измерений проводилось после разбавления пробы, результат, найденный по градуировочной зависимости, умножают на коэффициент $\eta = 500/V$, где V - аликвота пробы воды, взятая для анализа, см^3.

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

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \ (P=0,95), \qquad (2)$$

где $\pm\Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации фенолов, мкг/дм^3 (таблица 1).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

12.3 Допустимо представлять результат в виде:

$$X \pm \Delta_л \quad (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (3)$$

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

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений 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 измерений.

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

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 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).

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля

13.2.1 В качестве образцов для контроля используют аттестованные растворы фенола, методика приготовления которых приведена в приложении В. Для выполнения оперативного контроля следует выбирать образцы, в которых массовая концентрация фенола наиболее близка к концентрации летучих фенолов в анализируемых пробах.

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

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

$$К_к = X - C, \quad (4)$$

где X - результат контрольного измерения аттестованной характеристики образца для контроля, мкг/дм^3;

C - значение аттестованной характеристики образца для контроля, мкг/дм^3.

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

$$К = \Delta_л, \quad (5)$$

где $\Delta_л$ - характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая значению аттестованной характеристики образца для контроля, мкг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формуле $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$.

13.2.5 Результат контрольной процедуры сравнивают с нормативом контроля.

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \qquad (6)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (6) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (6) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

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

$$R = 2{,}77\ \sigma_R . \qquad (7)$$

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

Примечание – Поверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(рекомендуемое)

Методика
приготовления аттестованных растворов фенола АР1-Ф, АР2-Ф, АР3-Ф для установления градуировочной зависимости и контроля точности результатов измерений массовой концентрации фенолов экстракционно-фотометрическим методом

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов фенола, предназначенных для установления градуировочной зависимости и контроля точности результатов измерений массовой концентрации летучих фенолов в природных и очищенных сточных водах экстракционно-фотометрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 - Метрологические характеристики аттестованного раствора фенола

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1-Ф	АР2-Ф	АР3-Ф
Аттестованное значение массовой концентрации фенола	1,000 мг/см^3	0,1000 мг/см^3	5,00 мкг/см^3
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации фенола (Р=0,95)	0,010 мг/см^3	0,0012 мг/см^3	0,07 мкг/см^3

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

А.3.2 Термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с взаимозаменяемым конусом 19/26 с диапазоном температур до 200 ^{0}С и ценой деления не более 1 ^{0}С.

А.3.3 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см^3 - 1 шт.
100 см^3 - 1 шт.

А.3.4 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 5см^3 - 2 шт.

А.3.5. Пипетка градуированная 2 класса точности исполнения 3 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 10 см^3 - 1 шт.

А.3.6 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82

А.3.7 Воронка лабораторная типа В диаметр 56 мм по ГОСТ 25336-82

А.3.8 Шпатель.

А.3.9 Колба круглодонная для перегонки КП исполнения 1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см^3

А.3.10 Пробирки типа П1 диаметром 12 мм, высотой 60 мм с резиновыми пробками 12,5 мм или стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 - 3-4 шт.

А.3.11 Палочка стеклянная длиной 15-17 см.

А.3.12 Склянки для хранения аттестованных растворов вместимостью 50 см^3, 100 см^3 с завинчивающейся пробкой и плотным полиэтиленовым вкладышем или склянки с притертыми стеклянными пробками той же вместимости.

А.3.13 Пленка тефлоновая или полиэтиленовая.

А.3.14 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83 или колбонагреватель.

А.3.15 Стеклоткань или асбестовое полотно.

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Фенол кристаллический по ТУ 6-09-40-3245-90, ч.д.а., с содержанием основного вещества (C_6H_5OH) не менее 99,0 %.

А.4.2 Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87.

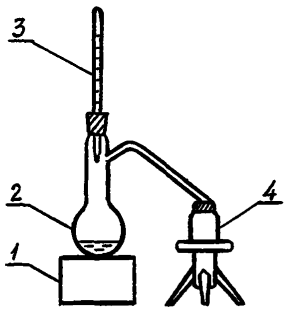
А.4.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.5 Процедура приготовления аттестованных растворов фенола

А.5.1 Очистка кристаллического фенола перегонкой

Для приготовления аттестованных растворов допускается использовать препарат фенола бесцветный или со слабым розоватым оттенком, при более интенсивной окраске фенол следует перегонять.

Установка для перегонки фенола изображена на рисунке 1.



1 – электроплитка (колбонагреватель); 2 - колба для перегонки; 3 - термометр или пробка; 4 – бюкс (или пробирка)

Рисунок 1- Схема установки для очистки фенола перегонкой

Если перегонка проводится с использованием электроплитки, для уменьшения теплообмена колбу следует обернуть стеклотканью или асбестовым полотном. В колбу помещают определенное количество фенола (не более 10 г). Для удобства переноса фенола в колбу склянку с фенолом следует подогреть в теплой воде (около 45 °С). При этом фенол начинает плавиться и нужное количество жидкого препарата переливают в колбу. Колбу нагревают. Первые две-три капли отгона отбрасывают, а следующие порции фенола собирают в бюксы или пробирки. Для длительного хранения фенол предпочтительнее отбирать в пробирки. Пробирки плотно закрывают резиновыми пробками, обернутыми двойным слоем тонкой тефлоновой или полиэтиленовой пленки, помещают в двойной полиэтиленовый пакет и хранят в холодильнике до появления розовой окраски фенола. Срок хранения может достигать 3 лет.

Контроль температуры при перегонке фенола не обязателен, однако для удобства можно вместо хорошо притертой пробки закрыть колбу термометром со взаимозаменяемым конусом с соответствующим диапазоном температур. Температура кипения фенола 182 °С.

А.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР1-Ф

Склянку, бюкс или пробирку с кристаллическим фенолом подогревают в теплой (около 45 °С) воде до расплавления. С помощью стеклянной палочки переносят по каплям расплавленный фенол в бюкс и взвешивают с точностью до четвертого знака после запятой 0,100 г фенола. В бюкс приливают пипеткой 5-6 $см^3$ этилового спирта и перемешивают чистой палочкой до растворения фенола. Количественно (по палочке!) через воронку переносят раствор фенола в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, несколько раз ополаскивают бюкс, палочку и воронку этиловым спиртом, доводят раствор до метки и перемешивают. Переносят раствор в склянку с плотно закрывающейся пробкой вместимостью 100 $см^3$.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 1,000 $мг/см^3$.

А.5.3 Приготовление аттестованного раствора АР2-Ф

Пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 $см^3$ отбирают 5,0 $см^3$ раствора АР1-Ф, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят до метки этиловым спиртом и перемешивают. Переносят раствор в склянку с плотно закрывающейся пробкой вместимостью 50 $см^3$.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 0,100 $мг/см^3$.

А.5.4.Приготовление аттестованного раствора АР3-Ф

Пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 $см^3$ отбирают 5,0 $см^3$ раствора АР1-Ф, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в склянку с плотно закрывающейся пробкой вместимостью 100 $см^3$.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 5,00 $мкг/см^3$.

А. 6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

А.6.1 Аттестованное значение массовой концентрации фенола в растворе АР1-Ф C_1, $мг/см^3$, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m \cdot 1000}{V}, \qquad (A.1)$$

где m - масса навески фенола, г;

V - вместимость мерной колбы, $см^3$.

А.6.2 Аттестованное значение массовой концентрации фенола в растворе АР2-Ф C_2, $мг/см^3$, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \qquad (A.2)$$

где C_1 - массовая концентрация фенола в растворе АР1-Ф, мг/см^3;
V_1 - объем раствора АР1-Ф, см^3;
V_2 - вместимость мерной колбы, см^3.

А.6.3 Аттестованное значение массовой концентрации фенола в растворе АР3-Ф C_3, мкг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_3=\frac{C_2 \cdot V_1}{V}, \qquad (А.3)$$

где C_2 - массовая концентрация фенола в растворе АР2-Ф, мг/см^3;
V_1 -объем раствора АР2-Ф, см^3;
V - вместимость мерной колбы, см^3.

А.6.4 Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Ф Δ_1, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta_m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}, \qquad (А.4)$$

где C_1 – приписанное раствору АР1-Ф значение массовой концентрации фенола, мг/см^3;
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 реактиву квалификации ч.д.а., %;
Δ_m - предельная возможная погрешность взвешивания, г;
m - масса навески фенола, г;
Δ_V - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.
V - вместимость мерной колбы, см^3 .

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР1-Ф равна

$$\Delta_1 = 1{,}00 \cdot \sqrt{(\frac{1{,}0}{100})^2 + (\frac{0{,}0002}{0{,}100})^2 + (\frac{0{,}2}{100})^2} = 0{,}010 \text{ мг/см}^3 .$$

А.6.5 Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-Ф Δ_2, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_1}{C_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_2}}{V_2})^2}, \qquad (А.5)$$

где C_2 - приписанное раствору АР2-Ф значение массовой концентрации фенола, мг/см^3;

Δ_1 - предел возможного значения погрешности приготовления раствора АР1-Ф, мг/см^3;

C_1 - значение массовой концентрации фенола, приписанное раствору АР1-Ф, используемому для приготовления раствора АР2-Ф, мг/см^3;

Δ_{V_1} - предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см^3;

V_1 - номинальный объем раствора, отбираемого пипеткой, см^3;

Δ_{V_2} - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_2 - вместимость мерной колбы, см^3.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР2-Ф равна

$$\Delta_2 = 0{,}100 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}010}{1{,}00})^2 + (\frac{0{,}03}{5})^2 + (\frac{0{,}1}{50})^2} = 0{,}0012 \text{ мг/см}^3.$$

А.6.6 Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-Ф Δ_3, мкг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_2}{C_2})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}, \qquad (А.6)$$

где C_3 - приписанное раствору АР3-Ф значение массовой концентрации фенола, мкг/см^3;

Δ_2 - предел возможного значения погрешности приготовления раствора с массовой концентрацией фенола C_2, мг/см^3;

C_2 - значение массовой концентрации фенола, приписанное раствору АР2-Ф, используемому для приготовления раствора АР3-Ф, мг/см^3;

Δ_{V_1} - предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см^3;

V_1 - номинальный объем раствора, отбираемого пипеткой, см^3;

Δ_V - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V - вместимость мерной колбы, см^3.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР3-Ф равна

$$\Delta_3 = 5{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}0012}{0{,}100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2} = 0{,}068 \text{ мкг/см}^3.$$

А.7 Требования безопасности

А.7.1 По степени воздействия на организм фенол и этиловый спирт относятся ко 2 и 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

А.7.2 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

А.7.3 Работу с кристаллическим фенолом следует проводить в вытяжном шкафу с использованием средств индивидуальной защиты - очков, резиновых перчаток и фартука. При попадании фенола на кожу, его следует немедленно снять ватным тампоном, обильно смоченным этиловым спиртом, затем тщательно промыть водой с мылом.

А.7.4 Оператор, использующий фенол кристаллический для приготовления градуировочного раствора, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности.

А.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 6 мес.

А.9 Требования к маркировке

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

А.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-Ф хранят в холодильнике не более 6 мес. Аттестованный раствор АР2-Ф хранят в холодильнике не более 1 мес. Аттестованный раствор АР3-Ф хранят в холодильнике не более 3 сут.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Регенерация хлороформа

Для регенерации слив хлороформа помещают в делительную воронку вместимостью не менее 1 $дм^3$, добавляют равный объем дистиллированной воды и встряхивают воронку 2 мин, затем хлороформ переносят в другую воронку, вновь добавляют равный объем воды и повторяют промывание. После отстаивания хлороформ фильтруют через слой ваты или 2-3 неплотных бумажных фильтра в круглодонную колбу для перегонки.

Соединяют компоненты установки для перегонки, нагревают колбу на водяной бане и перегоняют хлороформ в стеклянную посуду, отбирая фракцию, кипящую при t = 60,5 – 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.

Приложение В
(обязательное)

Методика приготовления образцов для контроля точности результатов измерений массовых концентраций летучих фенолов в водах экстракционно-фотометрическим методом

В.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления образцов для контроля (ОК), предназначенных для контроля точности результатов измерений массовой концентрации летучих фенолов в природных и очищенных сточных водах экстракционно-фотометрическим методом.

В.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики ОК приведены в таблице В.1.

Таблица В.1 - Метрологические характеристики ОК

Наименование характеристики	Значение характеристики для ОК				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Аттестованное значение массовой концентрации фенола, мкг/дм^3	2,50	5,00	10,00	15,00	25,00
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации фенола (P=0,95), мкг/дм^3	0,06	0,09	0,17	0,33	0,43

В. 3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.3.1 Градуировочный (аттестованный) раствор с массовой концентрацией фенола (5,00±0,07) мкг/см^3 приготовленный из ГСО 7270-96

(см. 10.2) или АРЗ-Ф (см. приложение Б).

В.3.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

В.3.3 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 1000см^3 - 2 шт.

В.3.4 Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см^3 - 1 шт.
2 см^3 - 1 шт.
5 см^3 - 1 шт.

В.3.5 Колбы типа Кн или П исполнения 1, 2, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью 2000 см^3 - 2 шт.

В.3.6 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

В.4 Процедура приготовления ОК

В.4.1 Приготовление ОК № 1

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 при помощи градуированной пипетки вместимостью 1 см^3 приливают 0,50 см^3 раствора фенола с массовой концентрацией 5,00 мкг/см^3. Объем раствора доводят до метки на колбе свежепрокипяченной и быстро охлажденной дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 2,50 мкг/дм^3.

В.4.2 Приготовление ОК № 2

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 при помощи градуированной пипетки вместимостью 1 см^3 приливают 1,00 см^3 раствора фенола с массовой концентрацией 5,00 мкг/см^3. Объем раствора доводят до метки на колбе свежепрокипяченной и быстро охлажденной дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 5,00 мкг/дм^3.

В.4.3 Приготовление ОК № 3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 при помощи градуированной пипетки вместимостью 2 см^3 приливают 2,00 см^3 раствора фенола с массовой концентрацией 5,00 мкг/см^3. Объем раствора доводят до метки на колбе свежепрокипяченной и быстро охлажденной дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 10,00 мкг/дм^3.

В.4.4 Приготовление ОК № 4

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ при помощи градуированной пипетки вместимостью 5 $см^3$ приливают 3,00 $см^3$ раствора фенола с массовой концентрацией 5,00 $мкг/см^3$. Объем раствора доводят до метки на колбе свежепрокипяченной и быстро охлажденной дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 15,00 $мкг/дм^3$.

В.4.5 Приготовление ОК № 5

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ при помощи градуированной пипетки вместимостью 5 $см^3$ приливают 5,00 $см^3$ раствора фенола с массовой концентрацией 5,00 $мкг/см^3$. Объем раствора доводят до метки на колбе свежепрокипяченной и быстро охлажденной дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 25,00 $мкг/дм^3$.

В.5 Расчет метрологических характеристик ОК

В.5.1 Расчет погрешности приготовления ОК для контроля точности результатов измерений массовой концентрации фенола Δ_i, $мкг/дм^3$, выполняют по формуле

$$\Delta_i = C_i \cdot \sqrt{(\frac{\Delta}{C})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2 + (\frac{\Delta_{V_i}}{V_i})^2}, \qquad (В.1)$$

где C_i - приписанное ОК значение массовой концентрации фенола, $мкг/дм^3$;

Δ - погрешность приготовления градуировочного (аттестованного) раствора, используемого для приготовления ОК, $мкг/см^3$;

C - значение массовой концентрации фенола в градуировочном (аттестованном) растворе, используемом для приготовления ОК, $мкг/см^3$;

Δ_V - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, $см^3$;

V - вместимость мерной колбы, $см^3$;

Δ_{V_i} - предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, $см^3$;

V_i - номинальный объем градуировочного (аттестованного) раствора, отбираемого пипеткой, $см^3$.

Погрешность приготовления ОК № 1 равна:

$$\Delta_1 = 2{,}5 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}07}{5{,}00})^2 + (\frac{0{,}6}{1000})^2 + (\frac{0{,}01}{0{,}5})^2} = 0{,}061 \text{ мкг/дм}^3.$$

Массовая концентрация фенола в ОК № 1 отличается от приписанного значения не более чем на 0,061 $мкг/дм^3$.

Погрешность приготовления ОК № 2 равна:

$$\Delta_2 = 5{,}00 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}07}{5{,}00})^2 + (\frac{0{,}6}{1000})^2 + (\frac{0{,}01}{1{,}0})^2} = 0{,}086 \text{ мкг/дм}^3.$$

Массовая концентрация фенола в ОК № 2 отличается от приписанного значения не более чем на 0,086 $мкг/дм^3$.

Погрешность приготовления ОК № 3 равна:

$$\Delta_3 = 10{,}0 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}07}{5{,}00})^2 + (\frac{0{,}6}{1000})^2 + (\frac{0{,}02}{2{,}0})^2} = 0{,}17 \text{ мкг/дм}^3.$$

Массовая концентрация фенола в ОК № 3 отличается от приписанного значения не более чем на 0,17 $мкг/дм^3$.

Погрешность приготовления ОК № 4 равна

$$\Delta_4 = 15{,}00 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}07}{5{,}00})^2 + (\frac{0{,}6}{1000})^2 + (\frac{0{,}05}{3{,}0})^2} = 0{,}33 \text{ мкг/дм}^3.$$

Массовая концентрация фенола в ОК № 4 отличается от приписанного значения не более чем на 0,33 $мкг/дм^3$.

Погрешность приготовления ОК № 5 равна:

$$\Delta_5 = 25{,}00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}07}{5{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}6}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0{,}05}{5{,}0}\right)^2} = 0{,}43 \text{ мкг/дм}^3.$$

Массовая концентрация фенола в ОК № 5 отличается от приписанного значения не более чем на 0,43 мкг/дм^3.

В.7 Требования безопасности

При приготовлении ОК следует соблюдать общие требования техники безопасности в химических лабораториях.

В.8 Требования к квалификации операторов

ОК может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием.

В.9 Требования к маркировке

На колбу с ОК должна быть нанесена надпись с указанием номера, массовой концентрации фенола, погрешности ее установления и даты приготовления. Если ОК является шифрованным, на колбу наносят его условное обозначение, принятое в лаборатории.

В.10 Условия хранения

ОК № 1 и № 2 используют в течение 3 ч с момента приготовления, остальные ОК – в течение рабочего дня. От момента приготовления до использования ОК хранят в темном прохладном месте в мерной колбе.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

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

Факс: (863)2 22-44-70
Телефон (863)222-66-68
E-mail ghi@aaanet.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 143.24-2006
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации летучих фенолов в водах экстракционно-фотометрическим методом после отгонки с паром.*
разработанная ГУ «*Гидрохимический институт» (ГУ ГХИ)*
и регламентированная *РД 52.24.488-2006*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 с изменениями 2002 г.

Аттестация осуществлена по результатам *экспериментальных исследований*

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

1 Диапазон измерений, значения показателей точности и ее составляющих при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации фенолов X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повтряемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 2,0 до 24,0 включ.	0,3+0,030·X	0,4+0,043·X	0,2+0,081·X	0,6+0,15·X
Св. 24,0 до 30,0 включ.	0,7	0,9	1,5	2,3

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации летучих фенолов, 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
От 2,0 до 24,0 включ.	0,8 + 0,083·X	1,1+0,12·X
Св. 24,0 до 30,0 включ.	1,9	2,5

3 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 52.24.488-2006.

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

Дата выдачи свидетельства 30 января 2006 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru