ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
(РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ РД 52.24.423-2005

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕТАНОЛА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТОЙ

Ростов-на-Дону
2005

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт».

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук. Е.Л. Селютина.

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Заместителем Руководителя Росгидромета

4 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано метрологической службой ГУ «Гидрохимический институт» 29.08.2005. № 77.24-2005

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП за номером РД 52.24.423-2005 от

6 ВЗАМЕН РД 52.24.423-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации метанола в водах фотометрическим методом с хромотроповой кислотой»

Введение

Метанол (метиловый спирт) широко используется как сырье и растворитель в разных производствах: наибольшая часть его идет на получение формальдегида и муравьиной кислоты.

В поверхностные воды метанол поступает со сточными водами производств основного органического синтеза, синтетического каучука, пластмасс, искусственных волокон, лаков, красок, лекарственных препаратов; предприятий по переработке твердого топлива и др. Содержание метанола в загрязненных поверхностных водах может достигать десятых долей и даже единиц миллиграммов в кубическом дециметре. Снижение концентрации метанола в водоемах происходит за счет биохимического и химического окисления, однако, при окислении метанола образуется формальдегид, обладающий не меньшей токсичностью и мутагенностью. Повышенное содержание метанола в воде приводит к нарушению кислородного режима, что отрицательно сказывается на нормальной жизнедеятельности водоема, тормозит процессы нитрификации.

Содержание метанола в природных водах нормируется. Предельно-допустимая концентрация его в водных объектах рыбохозяйственного назначения 0,1 мг/дм^3, хозяйственно, питьевого и культурно-бытового водопользования - 3,0 мг/дм^3.

РД 52.24.423-2005

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕТАНОЛА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТОЙ

Дата введения 2006-01-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации метанола в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,10 до 1,50 мг/дм^3 фотометрическим методом. При анализе проб воды с массовой концентрацией метанола, превышающей 1,50 мг/дм^3, необходимо соответствующее разбавление 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

Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4

2 Приписанные характеристики погрешности измерения

2.1 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 при измерении массовой концентрации метанола.

Диапазон измеряемых концентраций метанола, X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
от 0,10 до 1,50 включ.	0,01+0,035 C	0,01+0,053 C	0,03+0,085 C	0,03+0,13 C

При выполнении измерений метанола в пробах с массовой концентрацией свыше 1.50 мг·дм^{3} после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины Δ·n, где Δ – погрешность измерения концентрации метанола в разбавленной пробе; n - степень разбавления.

Предел обнаружения метанола составляет 0.06 мг·дм^{3}.

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-2, КФК-3, СФ-46, СФ-56 и др.).

4.1.2 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104-2001.

4.1.3 Весы технические лабораторные 4 класса точности по ГОСТ 29329-92 с пределом взвешивания 200 г.

4.1.4 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью:

50 см^{3} - 6 шт.
100 см^{3} - 1 шт.

4.1.5 Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью:

1 см^{3} - 4 шт.
2 см^{3} - 1 шт.
5 см^{3} - 2 шт.
10 см^{3} - 1 шт.

4.1.6 Пипетки с одной отметкой не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ - 2 шт.
10 $см^3$ - 1 шт.

4.1.7 Пробирки градуированные с притертыми пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью 20-25 $см^3$ - 7 шт.

4.1.8 Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью:
10 $см^3$ - 2 шт.
25 $см^3$ - 1 шт.
50 $см^3$ - 1 шт.
100 $см^3$ - 1 шт.
250 $см^3$ - 1 шт.

4.1.9 Стаканы химические по ГОСТ 25336-82 вместимостью:
50 $см^3$ - 1 шт.
500 $см^3$ - 2 шт.

4.1.10 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 - 1 шт.

4.1.11 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром:
3-4 см - 3 шт.
5-6 см - 1 шт.

4.1.12 Установки из стекла для отгонки метанола (круглодонные колбы вместимостью 500 $см^3$ с конусным шлифом 29/32, переходы типа П-1–29/32–14/23, каплеуловители типа КО-14/23–60 или КО-14/23–100, холодильники прямые с водяным охлаждением длиной 250-400 мм и аллонжи) по ГОСТ 25336-82 - 3 шт.

4.1.13 Холодильник обратный с водяным охлаждением с прямой трубкой по ГОСТ 25336-82 - 3 шт.

4.1.14 Колбы конические с притертой пробкой по ГОСТ 25336-82 вместимостью 25-50 $см^3$ - 2 шт.

4.1.15 Палочки стеклянные длиной 25-30 см, диаметром 3-4 мм - 10 шт.

4.1.16 Плитки электрические с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева.

4.1.17 Бани водяные.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, 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 Метанол (метиловый спирт) по ГОСТ 6995-77, х.ч.

4.2.2 Динатриевая соль хромотроповой кислоты по ТУ 6-09-3749-74, ч.д.а.

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

4.2.4 Натрий сернистокислый 7-водный (сульфит натрия гептагидрат) по ГОСТ 429-76 или натрий сернистокислый безводный (сульфит натрия) по ГОСТ 195-77, ч.д.а.

4.2.5 Серная кислота H_2SO_4 по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

4.2.6 Серебро азотнокислое (нитрат серебра) по ГОСТ 1277-75, ч.д.а. (допустимо ч.) или медь сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, ч.д.а., и калий-натрий виннокислый 4-водный (тартрат калия-натрия) по ГОСТ 5845-79, ч.д.а.

4.2.7 Натрий гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-82, ч.д.а.

4.2.8 Глицерин по ГОСТ 6259-75, ч.

4.2.8 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

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 метанола фотометрическим методом основано на окислении его в кислой среде перманганатом калия до формальдегида и последующей реакции формальдегида с хромотроповой кислотой, с которой формальдегид в сильнокислой среде образует окрашенное в пурпурный (фиолетовый) цвет соединение. Максимум оптической плотности полученного соединения наблюдается при 570 нм. Реакция окисления метанола в формальдегид протекает неколичественно, так как формальдегид

далее может окисляться в муравьиную и угольную кислоты. В связи с этим, для получения воспроизводимых результатов важно строго соблюдать постоянство условий определения.

Отделение метанола от сопутствующих веществ производится путем предварительной отгонки его с водяным паром.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007-76.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

6.4 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с действующими правилами.

6.5. Оператор должен быть проинструктирован о специфических мерах безопасности при работе с метанолом.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 6 месяцев, 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 производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05-85 и ГОСТ Р 51592-2000. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04-81 и ГОСТ Р 51592-2000. Пробы помещают в стеклянную посуду. Метанол является биохимически неустойчивым соединением, поэтому анализ пробы должен быть проведен не позднее 4 ч с момента отбора пробы. При охлаждении до 3-5°С допускается хранение проб в течение суток. Более длительное хранение (до 5 суток) возможно при замораживании пробы или при добавлении 2 $см^3$ концентрированной серной кислоты на 1 $дм^3$ воды и охлаждении пробы до температуры менее 10 °С.

Объем отбираемой пробы не менее 0,4 $дм^3$

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор динатриевой соли хромотроповой кислоты, 10 %-ный

1,5 г динатриевой соли хромотроповой кислоты помещают в колбу вместимостью 25 $см^3$, добавляют 14 $см^3$ дистиллированной воды и растворяют энергичным встряхиванием, полученный раствор фильтруют. Раствор готовят непосредственно перед использованием.

10.1.2 Раствор перманганата калия, 2 %-ный

2 г перманганата калия растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят не более 1 мес. в темной склянке.

10.1.3 Раствор сульфита натрия, насыщенный

В стакан вместимостью 250 $см^3$ приливают 100 $см^3$ дистиллиро-

ванной воды и вносят сульфита натрия до насыщения. Если для приготовления раствора используют кристаллогидрат, то воду слегка подогревают. Дают раствору отстояться, при необходимости охлаждают и осторожно сливают раствор над осадком в темную склянку. Хранят в темной склянке в холодильнике не более 1 мес.

10.1.4 Раствор серной кислоты 1:3

50 см концентрированной серной кислоты осторожно при перемешивании добавляют к 150 $см^3$ дистиллированной воды в стакане вместимостью 500 $см^3$, затем охлаждают. Раствор устойчив.

10.1.5 Раствор гидроксида натрия, 30 %-ный

30 г гидроксида натрия растворяют в 70 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде.

10.1.6 Раствор нитрата серебра, 10 %-ный

10 г нитрата серебра растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в темной склянке.

10.1.7 Раствор сульфата меди, 14 %-ный

14 г сульфата меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) растворяют в 86 $см^3$ дистиллированной воды.

10.1.8 Щелочной раствор тартрата меди

В стакан вместимостью 250 $см^3$ приливают 75 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 34,6 г тартрата калия-натрия ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), перемешивают, добавляют 20 г гидроксида натрия и вновь перемешивают до полного растворения. Хранят в полиэтиленовой посуде. Перед использованием две части щелочного раствора тартрата калия-натрия смешивают с одной частью раствора сульфата меди.

10.2 Приготовление градуировочного раствора

Градуировочный раствор с массовой концентрацией метанола 0,0500 мг/$см^3$, аттестованный по процедуре приготовления, готовят из метанола квалификации х.ч. в соответствии с приложением А.

10.3 Установление градуировочной зависимости

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы

вместимостью 50 $см^3$ помещают с помощью градуированной пипетки вместимостью 10 $см^3$ 0; 1.0; 2.0; 3.0; 4.0; .0; 6.0 $см^3$ раствора метанола с массовой концентрацией 0.0500 $мг/см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Содержание метанола в полученных образцах равно соответственно 0; 0.050; 0.100; 0.150; 0.200; 0.250; 0.300 мг. Отбирают по 5 $см^3$ каждого раствора в градуированные пробирки и далее проводят определение метанола, как указано в 11.1 (исключая процедуру отгонки).

Градуировочную зависимость оптической плотности от содержания метанола в образце рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при замене прибора или использовании хромотроповой кислоты из новой партии, но не реже одного раз в год.

10.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.4.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз при анализе серии проб воды (или 1 раз в день при анализе большого количества проб) не менее, чем на трех образцах метанола.

Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 10.3 (не мене 3 для каждой градуировочной зависимости). Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении условий:

$$|X-C| < d, \qquad (1)$$

где X - результат контрольного измерения содержания метанола в образце, мг;

C - приписанное значение содержания метанола в образце, мг.

d – допустимое расхождение между измеренным и приписанным значением содержания метанола в образце, мг (таблица 2).

Таблица 2 - Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями содержания метанола в образце при контроле стабильности градуировочной характеристики

Приписанное значение содержания метанола в образце, мг	0,050	0,100	0,150	0,200	0,250	0,300
Допустимое расхождение d, мг	0,004	0,006	0,008	0,011	0,013	0,015

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.

При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями содержания метанола 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 Выполнение измерений при отсутствии мешающих веществ

Отбирают 200 $см^3$ анализируемой воды цилиндром вместимостью 250 $см^3$ и помещают в перегонную круглодонную колбу вместимостью 500 $см^3$. В колбу помещают несколько кипятильных камешков (кусочки неглазурованного фарфора или фаянса или пористого стекла) и добавляют 10 $см^3$ концентрированной серной кислоты.

Устанавливают колбу на электроплитку, подсоединяют каплеуловитель, холодильник, нагревают пробу и отгоняют 50 $см^3$ в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$.

Отбирают 5 $см^3$ отгона, помещают его в градуированную пробирку с притертой пробкой, добавляют 1 $см^3$ раствора серной кислоты (1:3), 0.5 $см^3$ раствора перманганата калия, после чего закрывают пробкой, встряхивают 5 раз и оставляют на 10 мин. Параллельно в другую пробирку с притертой пробкой наливают 5 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют те же реактивы, которые добавляли и в пробирку с анализируемой водой и затем по каплям приливают раствор сульфита натрия до обесцвечивания (эта проба является холостым опытом). Столько же раствора сульфита натрия вводят в пробирку с анализируемой водой.

Затем в каждую пробирку добавляют 0,5 $см^3$ свежеприготовленного раствора динатриевой соли хромотроповой кислоты, перемешивают тонкой палочкой, осторожно добавляют 5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и вновь перемешивают палочкой.

Пробирки без пробок (не вынимая палочки) ставят в нагретую водяную баню (стакан, вместимостью 500 $см^3$, содержащий 200-250 $см^3$ дистиллированной воды) и кипятят 30 мин. После кипячения охлаждают до комнатной температуры, доводят объем раствора до 15 $см^3$ дистиллированной водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность растворов в кюветах с толщиной поглощающего слоя 3 см на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 570 нм, на фотометре, снабженном светофильтрами, при длине волны 590 нм относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности пробы.

Если полученное значение оптической плотности пробы выходит за верхний предел градуировочной зависимости, следует повторить определение, используя меньшую аликвоту отгона (1-3 $см^3$), доведенную до 5 $см^3$ дистиллированной водой, или разбавляя исходную пробу перед отгонкой таким образом, чтобы содержание метанола в отгоне находилось в пределах от 0,15 до 0,30 мг.

11.2 Выполнение измерений в присутствии формальдегида и фенола

При отгонке устраняется мешающее влияние большинства компонентов матрицы пробы, за исключением формальдегида и фенола, перегоняющихся вместе с метанолом частично или полностью. Формальдегид оказывает мешающее влияние на определение метанола при концентрации его выше 0,2 мг/дм^3, при меньшей концентрации влиянием формальдегида можно пренебречь. Фенол оказывает мешающее влияние при очень высоких концентрациях (более 10 мг/дм^3), практически нереальных для природных вод и очищенных сточных вод.

Устранение влияния формальдегида проводят предварительным окислением его щелочным раствором нитрата серебра или тартрата меди. Для этого к пробе воды, отобранной в колбу для отгонки, приливают 10 см^3 10 %-ного раствора нитрата серебра и 20 см^3 30 %-ного раствора гидроксида натрия (или 30 см^3 щелочного раствора тартрата меди и кипятят с обратным холодильником на водно-глицериновой бане (1:1) в течение 25-30 мин. Формальдегид окисляется и далее не мешает определению; одновременно при этом устраняется возможное влияние фенолов при высоком их содержании. Затем отключают нагрев, охлаждают пробу до 30-35 ^{0}С и фильтруют пробу в другую круглодонную колбу той же вместимости через складчатый бумажный фильтр «белая лента». Колбу устанавливают на электроплитку и проводят измерение массовой концентрации метанола согласно 11.1. Если при кипячении пробы со щелочным раствором образуется незначительное количество осадка, не мешающее проведению отгонки, допускается исключать процедуру фильтрования.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 По градуировочной зависимости находят содержание метанола в отгоне q, мг.

Массовую концентрацию метанола в анализируемой пробе воды X,

мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{q \cdot 1000 \cdot 1.2}{V}, \qquad (2)$$

где q - содержание метанола в отгоне, найденное по градуировочной зависимости, мг;

1.2 - коэффициент, учитывающий степень отгонки метанола из пробы воды;

V - объем взятой для отгонки воды, см^3.

Если измерение проводилось после разбавления отгона, то в полученный результат вводят соответствующую поправку.

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

$$x \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0.95). \qquad (3)$$

где $\pm \Delta$ - границы характеристик погрешности результатов измерения для данной массовой концентрации метанола, мг/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:

$$X \pm \Delta_д, \ (P=0.95) \text{ при условии } \Delta_д < \Delta, \qquad (4)$$

где $\pm \Delta_д$ – границы характеристик погрешности результатов анализа, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/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 измерения 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 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).

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

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

13.2.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3 рассчитывают по формуле

$$К_к = | X' - X - C |, \qquad (5)$$

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

X – результат измерения массовой концентрации метанола в рабочей пробе мг/дм^3;

C – величина добавки, мг/дм^3.

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

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

где $\Delta_{лX'}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации метанола в пробе с добавкой, мг/дм^3;

$\Delta_{лX}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации метанола в рабочей пробе, мг/дм^3.

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

13.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \qquad (7)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

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

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. 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

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

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725 – 6-2002 или МИ 2881- 2004.

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

Приложение А
(обязательное)

Методика приготовления аттестованных растворов метанола для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации метанола фотометрическим методом АР1-CH_3OH, АР2- CH_3OH, АР3- CH_3OH

А.1 Назначение и область применения

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

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А1.

Таблица А1 - Метрологические характеристики аттестованных растворов метанола

Шифр аттестованного раствора	Аттестованное значение массовой концентрации метанола, мг/см^3	Предел возможных значений погрешности установления массовой концентрации метанола	
		мг/см^3	%
АР1-CH_3OH	10,00	0,16	1,6
АР2- CH_3OH	0,500	0,008	1,6
АР3- CH_3OH	0,0500	0,0009	1,8

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 $см^3$ –3 шт.

А.3.2 Пипетка градуированная не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 2 $см^3$ - 1 шт.

А.3.3 Пипетки с одной отметкой не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ - 1 шт.

10 $см^3$ - 1 шт.

А.3.4 Термометр по ГОСТ 29224 с диапазоном от 0 до 50 °С.

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Метанол (метиловый спирт) по ГОСТ 6995-77, х.ч. с массовой долей основного вещества не менее 99.5 %. плотность 0. 792 при 20 °С.

А.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

А.5.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-CH_3OH.

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ при помощи градуированной пипетки вместимостью 2 $см^3$ приливают 1.26 $см^3$ метанола с температурой (20±1) °С. Объем раствора доводят до метки на колбе очищенной дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию метанола 10,00 $мг/см^3$.

А.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-CH_3OH.

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ при помощи пипетки с одной меткой вместимостью 5 $см^3$ приливают 5,0 $см^3$ аттестованного раствора АР1-CH_3OH. Объем раствора доводят до метки на колбе очищенной дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию метанола 0.500 $мг/см^3$.

А.5.3 Приготовление аттестованного раствора АР3-CH_3OH.

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ при помощи пипетки с одной меткой вместимостью 10 $см^3$ приливают 10,0 $см^3$ аттестованного раствора АР2-CH_3OH. Объем раствора доводят до метки на колбе очищенной дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию метанола 0,0500 $мг/см^3$.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

А.6.1 Аттестованное значение массовой концентрации метанола, C_1, $мг/см^3$, в растворе АР1-CH_3OH рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{0,792 \cdot V_2 \cdot 1000}{V_1}, \qquad (А.1)$$

где 0,792– плотность метанола квалификации х.ч. с массовой долей основного вещества не менее 99,5%, $г/см^3$;

V_1 - вместимость мерной колбы, $см^3$;

V_2 - объем метанола, отбираемый пипеткой, $см^3$.

А.6.2 Расчет предела возможных значений погрешности Δ_1, $мг/см^3$, приготовления раствора АР1-CH_3OH, производится по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_0}{C_0})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_2}}{V_2})^2}, \qquad (А.2)$$

где C_1 – *приписанное раствору значение массовой концентрации* метанола;

Δ_0 - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества (метанола) в реактиве от приписанного значения;

C_0 – массовая доля основного вещества (метанола) в реактиве;

V_1 – вместимость мерной колбы, $см^3$;

Δ_1 - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_2 - объем метанола, отобранный пипеткой, см^3;

Δ_{V_2} - предельное значение возможного отклонения объема V_2 от номинального значения, см^3.

А.6.3 Аттестованное значение массовой концентрации метанола C_2, мг/см^3, в растворе АР2-CH_3OH рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_3}{V_1}, \qquad (A.3)$$

где V_1 - вместимость мерной колбы, см^3;

V_3 - объем раствора АР1-CH_3OH, отбираемый пипеткой, см^3.

А.6.4 Расчет предела возможных значений погрешности Δ_2, мг/см^3, приготовления раствора АР2-CH_3OH, производится по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_1}{C_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_3}}{V_3})^2}, \qquad (A.4)$$

где C_2 - приписанное раствору АР2-CH_3OH значение массовой концентрации метанола;

V_3 - объем раствора АР1-CH_3OH, отобранный пипеткой, см^3;

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

А.6.5 Аттестованное значение массовой концентрации метанола C_3, мг/см^3, в растворе АР3-CH_3OH рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_1 \cdot V_4}{V_1}, \qquad (A.5)$$

где V_1 - вместимость мерной колбы, см^3;

V_4 - объем раствора АР2-CH_3OH, отбираемый пипеткой, см^3.

А.6.6 Расчет предела возможных значений погрешности Δ_3, мг/см^3, приготовления раствора АР3-CH_3OH, производится по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_2}{C_2})^2 + (\frac{\Delta_{V1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_{V2}}{V_4})^2} \quad (А.6)$$

где C_3 – приписанное раствору АР3-CH_3OH значение массовой концентрации метанола;

V_4 - объем раствора АР2-CH_3OH, отобранный пипеткой, см^3;

Δ_V - предельное значение возможного отклонения объема V_4 от номинального значения, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-CH_3OH равен:

$$\Delta_1 = 10,00 \cdot \sqrt{(\frac{0,1}{100})^2 + (\frac{0,2}{100})^2 + (\frac{0,02}{1,26})^2} = 0,16 \text{ мг/см}^3 .$$

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-CH_3OH равен:

$$\Delta_2 = 0,500 \cdot \sqrt{(\frac{0,160}{10})^2 + (\frac{0,2}{100})^2 + (\frac{0,02}{5})^2} = 0,008 \text{ мг/см}^3 .$$

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-CH_3OH равен:

$$\Delta_3 = 0,0500 \cdot \sqrt{(\frac{0,0083}{0,5})^2 + (\frac{0,2}{100})^2 + (\frac{0,04}{10})^2} = 0,0009 \text{ мг/см}^3 .$$

Г.7 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях. Оператор должен быть проинструктирован о специфических мерах безопасности при работе с метанолом

Г.8 Требования к квалификации операторов

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

Г.9 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием номера аттестованного раствора, массовой концентрации метанола в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

Г.10 Условия хранения

Г.10.1 Аттестованный раствор АР1-CH_3OH хранят в плотно закрытой посуде в холодильнике в течение 6 месяцев.

Г.10.2 Аттестованный раствор АР2-CH_3OH хранят в плотно закрытой посуде в холодильнике в течение месяца.

Г.10.3 Аттестованный раствор АР3-CH_3OH хранят в плотно закрытой посуде в холодильнике не более 5 дней.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

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

Факс: (8632) 22-44-70
Телефон (8632) 22-66-68
E-mail ghi@aaanet.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 77.24-2005

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации метанола в водах фотометрическим методом*,
разработанная ГУ *«Гидрохимический институт» (ГУ ГХИ)*
и регламентированная *РД 52.24.423-2005*
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 характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Диапазон измеряемых концентраций метанола X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мг/дм	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
от 0,10 до 1,50 включ.	0,01+0,035 C	0,01+0,053 C	0,03+0,085 C	0,03+0,13 C

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

Диапазон измеряемых концентраций метанола, X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности P=0,95) R, мг/дм^3
от 0.10 до 1.50 включ.	0,03+0,10·X	0,03+0,15·C

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 оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.423-2005.

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

Дата выдачи свидетельства 29 августа 2005 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru