ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А. А. Соловьянов
"21" марта 1997 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛЕТУЧИХ ФЕНОЛОВ В ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПОСЛЕ ОТГОНКИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

ПНД Ф 14.1:2.105-97

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1997 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них массовой концентрации летучих фенолов в диапазоне от 2 до 30 мкг/дм^3 в пересчете на фенол фотометрическим методом после отгонки с водяным паром без разбавления и концентрирования пробы.

Если массовая концентрация летучих фенолов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация фенолов соответствовала регламентированному диапазону.

Мешающие влияния на определение фенолов могут оказать сильные восстановители (например, сульфиты) при концентрациях более 5 мг/дм^3, а также способные отгоняться с паром окрашенные соединения кислого характера. При отгонке окрашенной пробы наличие мешающего влияния окрашенных органических соединений обнаруживают по окраске отгона или хлороформного экстракта из него без добавления раствора 4-аминоантипирина.

Мешающее влияние других веществ устраняется в процессе отгонки.

2. ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации летучих фенолов основан на отгонке фенолов из подкисленной пробы воды, взаимодействии фенолов в отгоне с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата(III) калия и экстракции образующегося окрашенного соединения хлороформом. Оптическую плотность экстракта измеряют на спектрофотометре (λ = 470 нм) или фотометре со светофильтром, имеющим максимум пропускания в диапазоне λ = 460 - 490 нм.

3. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

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.

Таблица 1

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

Диапазон измерений (в пересчете на фенол), мкг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$, %
от 2.0 до 3.0 вкл.	50	15	21	27
св. 3.0 до 5.0 вкл	47	15	21	22
св. 5.0 до 20.0 вкл.	25	8	11	12
св. 20.0 до 30.0 вкл.	16	5	7	8

4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

4.1. Средства измерений

Спектрофотометр или фотометр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны λ = 460 - 490 нм

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 0,1 мг любого типа — ГОСТ 24104-2001

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 10 мг любого типа — ГОСТ 24104-2001

СО с аттестованным содержанием фенола с погрешностью не более 1 % при P = 0.95 (или фенол, п. 4.3)

pH-метр или иономер с погрешностью измерения pH не более 0,05 единиц pH

Термометр с диапазоном 0 – 100°C — ГОСТ 29224

Колбы мерные, наливные — ГОСТ 1770

2-50-2

2-100-2

Колбы мерные, наливные 2-25-2 или пробирки градуированные П-2-25-14/23 ХС	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 1(3)-1-2-1 1(3)-1-2-2 1(3)-2-2-5	ГОСТ 29227
Пипетка с одной меткой 2-2-5	ГОСТ 29169
Цилиндры мерные 1(3)-10 1(3)-25 1(3)-50 1(3)-500	ГОСТ 1770

4.2. Вспомогательные устройства

Плитки электрические с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева	ГОСТ 14919
Шкаф сушильный лабораторный с температурой нагрева до 130°С	
Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-14/18	ГОСТ 25336
Стаканы химические В(Н)-1-100 ТХС В(Н)-1-500 ТХС В-1-1000 ТХС	ГОСТ 25336
Воронки делительные ВД-1(3)-1000 ХС	ГОСТ 25336
Воронки лабораторные В-36-80 ХС В-56-80 ХС	ГОСТ 25336
Установки для отгонки фенолов (колбы плоскодонные П-1-1000-29/32 ТХС, переход П1-1-29/32-14/23 ТС, каплеуловитель с отводом КО-14/23-100, холодильник ХПТ-3-400-14/23 ХС)	ГОСТ 25336
Колбы конические или плоскодонные Кн(П)-2-500-40 ТХС Кн(П)-2-2000-50 ТС	ГОСТ 25336
Колба для перегонки КП-1-50-19/26 ТХС	ГОСТ 25336
Стеклянные палочки	

Установка из стекла для перегонки растворителей в составе: колба К-1-1000-29/32 ТС, дефлегматор 350-19/26-29-32 ТС, холодильник ХПТ-1-400-14/23 ХС	ГОСТ 25336

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

Допускается использование других, в том числе импортных, средств измерений и вспомогательных устройств с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п.п. 4.1 и 4.2.

4.3. Реактивы и материалы

Фенол кристаллический, очищенный (Приложение А)	ГОСТ 6417
Хлороформ	ГОСТ 20015
Гидроксид натрия	ГОСТ 4328
Сульфат меди, пентагидрат	ГОСТ 4165
Хлорид аммония	ГОСТ 3773
Аммиак водный, концентрированный	ГОСТ 3760
Гексацианоферрат(III) калия K3[Fe(CN)6]	ГОСТ 4206
4-Аминоантипирин	ТУ 6-09-3948
Соляная кислота	ГОСТ 3118
Серная кислота	ГОСТ 4204
Тиосульфат натрия, пентагидрат	ГОСТ 27068
Спирт этиловый	ГОСТ 18300
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181
Фильтры обеззоленные «белая лента»	ТУ 6-09-1678
Вата хлопковая или вата стеклянная	ГОСТ 5556
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

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

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

12.1.007.

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками обеспечивается по ГОСТ 12.1.019.

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

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

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой экстракционно-фотометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотометра.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±6)°С;
- атмосферное давление (84-106) кПа;
- относительная влажность не более 80% при температуре 25°С;
- частота переменного тока (50±1) Гц;
- напряжение в сети (220±22) В.

8. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

8.1. Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

8.2. Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают насыщенным раствором кальцинированной соды (карбоната натрия), а затем дистиллированной водой. При мытье сильно загрязненной посуды рекомендуется использовать хромовую смесь, после чего тщательно (не менее 20 раз) промывать водопроводной водой и споласкивать дистиллированной водой.

8.3. Пробы воды отбирают в стеклянные бутыли с плотно завинчивающимися пробками вместимостью 1 $дм^3$.

Объем отбираемой пробы должен быть не менее 1 $дм^3$.

8.4. Пробы анализируют не позднее, чем через 4 часа после отбора или в течение суток при условии хранения в холодильнике при $t < 5°С$.

8.5. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа, предполагаемые загрязнители,
- место, время отбора,

- номер пробы,
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Приготовление растворов и реактивов

9.1.1. Аммонийно-аммиачный буферный раствор с pH 10,0-10,2.

50 г хлорида аммония растворяют в 50 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 350 $см^3$ концентрированного раствора аммиака и проверяют pH раствора pH-метром. Если значение pH раствора отличается от величины 10,0-10,2, 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 до 4 мес.

9.1.2. Раствор 4-аминоантипирина, 2 %.

1,0 г 4-аминоантипирина растворяют 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. Для выполнения определений пригоден раствор, имеющий бледно-желтую окраску. При появлении темно-желтой или бурой окраски следует приготовить свежий раствор 4-аминоантипирина, либо взять реактив из другой партии.

9.1.3. Раствор гексацианоферрата(III) калия, 8%.

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

9.1.4. Раствор серной кислоты, 10 %.

К 450 $см^3$ дистиллированной воды, помещенной в термостойкий химический стакан, при непрерывном перемешивании приливают 28 $см^3$ концентрированной серной кислоты и охлаждают. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке в течение 1 года.

9.1.5. Раствор сульфата меди, 10 %.

50 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в 450 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив в течение 6 мес.

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

2 г NaOH растворяют в 1 $дм^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в течение 3 мес.

9.1.7. Раствор тиосульфата натрия, 0,1 моль/$дм^3$.

2,5 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в темной склянке не более 3 мес.

9.2. Приготовление градуировочного раствора

Градуировочный раствор, аттестованный по процедуре приготовления, готовят из стандартного образца (СО) или кристаллического фенола.

При использовании СО производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению. Массовая концентрация фенола в градуировочном растворе должна составлять 5,00 мкг/см^3. Хранят раствор в холодильнике не более 3 суток.

Приготовление градуировочного раствора из кристаллического фенола выполняют в соответствии с Приложением Б.

9.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовыми концентрациями фенола 0 - 30,0 мкг/дм^3. Условия проведения анализа должны соответствовать п. 7.

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

Для всех градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 3 % относительно приписанного значения массовой концентрации фенола.

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки при определении летучих фенолов

N п/п	Концентрация фенола, мкг/дм^3	Объем градуировочного раствора, см^3	Объем дистиллированной воды, см^3
1	0,0	0,00	500
2	2,0	0,20	500
3	5,0	0,50	500
4	10,0	1,00	500
5	15,0	1,50	500
6	20,0	2,00	500
7	25,0	2,50	500
8	30,0	3,00	500

При построении градуировочного графика в делительные воронки вместимостью 1000 см^3 помещают с помощью цилиндра 500 см^3 свежепрокипяченной и быстро охлажденной дистиллированной воды и приливают градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 см^3 аликвотные части градуировочного раствора фенола в соответствии с табл. 2.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания

их концентрации согласно п. 10.

Оптическую плотность проб с добавками градуировочного раствора фенола и без него измеряют по отношению к хлороформу. Каждую пробу фотометрируют 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. Усредненную оптическую плотность холостого опыта (проба, не содержащая фенола) вычитают из усредненной оптической плотности проб с добавками фенола.

Градуировочный график строят в координатах: массовая концентрация фенола, мкг/дм^3, - оптическая плотность.

9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене основных реактивов (4-аминоантипирина, $K_3[Fe(CN)_6]$, буферного раствора). Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в табл. 2).

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

$$| X - C | \le 1{,}96\sigma_{R_л},$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации фенола в образце для градуировки;

C - аттестованное значение массовой концентрации фенола в образце для градуировки;

$\sigma_{R_л}$ - 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 ее нестабильности и повторяют контроль стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9.5. Регенерация хлороформа

Использованный хлороформ собирают в отдельную склянку и затем регенерируют. Для этого слив хлороформа помещают в делительную воронку вместимостью 1 дм^3, добавляют равный объем дистиллированной воды и встряхивают воронку 2 мин После расслоения фаз 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 перегонную колбу. Перегоняют хлороформ, отбирая фракцию, кипящую при t = 60,5-62,0°С. Первую порцию отгона, кипящую ниже 60,5°С, возвращают в слив, а остаток после отгонки отбрасывают.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Мерным цилиндром отбирают 500 см^3 анализируемой воды и помещают ее в колбу для отгонки. Если в пробе присутствует активный хлор, приливают эквивалентное количество раствора тиосульфата натрия и дают постоять 5 мин. Добавляют 5 см^3 10 % раствора сульфата меди и 10 см^3 10 % раствора серной кислоты. Колбу помещают на электроплитку, присоединяют каплеуловитель и холодильник. Для уменьшения теплообмена колбу оборачивают стеклотканью. Выходной отросток холодильника опускают в колбу вместимостью 500 см^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 стеклянную трубку нужной длины.

Нагрев колбы должен быть достаточно сильным так, чтобы время отгонки пробы не превышала 3 ч, однако кипение пробы должно быть равномерным, спокойным; бурное кипение недопустимо. По мере увеличения объема отгона колбу опускают так, чтобы трубка холодильника была погружена в отгон не более, чем на 3 см. Когда объем отгона в колбе составит около 460 см^3 (на колбе заранее следует сделать соответствующую метку), отгонку прекращают.

Отгон переносят в делительную воронку вместимостью 1000 см^3, споласкивают колбу 30-40 см^3 дистиллированной воды и переносят ее в ту же воронку. Прибавляют 10 см^3 буферного раствора, 3 см^3 2 % раствора 4-аминоантипирина и 3 см^3 8 % раствора гексацианоферрата(III) калия, перемешивая пробу после добавления каждого раствора. Оставляют пробу на 10 - 15 мин, затем дважды экстрагируют ее 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 хлороформом. Оптическую плотность экстракта измеряют на спектрофотометре при длине волны 460 нм или фотометре при длине волны 460 - 490 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

Одновременно с пробами выполняют холостой опыт, используя 500 $см^3$ свежепрокипяченной дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

Если содержание фенолов превышает 30 $мкг/дм^3$, для отгонки берут меньшую аликвоту анализируемой воды и разбавляют ее свежепрокипяченной дистиллированной водой до объема 500 $см^3$.

11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию летучих фенолов в анализируемой пробе воды X находят по градуировочному графику.

Если перед определением проводилось разбавление пробы, результат, найденный по градуировочному графику, умножают на коэффициент $K = 500/V$, где V – аликвота пробы воды, взятая для анализа, $см^3$.

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.

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

Таблица 3

Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений (в пересчете на фенол), $мкг/дм^3$	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 2.0 до 5.0 вкл.	59
св. 5.0 до 20.0 вкл.	31
св. 20.0 до 30.0 вкл.	20

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$X \pm \Delta$, мкг/дм^3, 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:

$X \pm \Delta_л$, мкг/дм^3, 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.

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

14. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА 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 повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

14.1. 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 $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X' - X - C_д |,$$

где X' - результат анализа массовой концентрации фенола в пробе с известной добавкой;

X - результат анализа массовой концентрации фенола в исходной пробе;

$C_д$ - величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2},$$

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации фенола 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:

$$K_к \le K \qquad (1)$$

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

14.2. 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

$$K_к = | X_к - C |,$$

где $X_к$ - результат анализа массовой концентрации фенола 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:

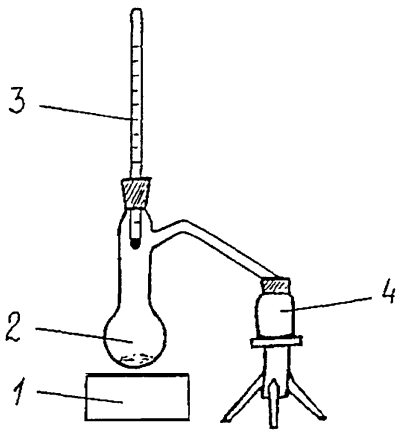
$$K_к \le K \qquad (2)$$

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.

Приложение А
(рекомендуемое)

Рисунок А.1. - Схема установки для очистки фенола перегонкой



1 - электроплитка; 2 - термостойкая колба с отводом (колба Вюрца);
3 - термометр или пробка; 4 – бюкс.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Приготовление градуировочного раствора из кристаллического фенола

Б.1. Основной раствор фенола

Навеску фенола около 0,1 г взвешивают на лабораторных весах с точностью до 0,1 мг, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ с помощью этилового спирта, растворяют фенол, доводят раствор до метки и перемешивают. Массовую концентрацию фенола в полученном растворе рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{a \cdot 1000}{50} = 20 \cdot a,$$

где C - массовая концентрация фенола в основном растворе, мг/$см^3$;
a - навеска фенола, г.

Хранят раствор в склянке с плотно закрывающейся пробкой в холодильнике не более 6 мес.

Для приготовления раствора допускается использовать препарат бесцветный или со слабо-розовой окраской, при более интенсивной окраске фенол следует перегонять. Установка для перегонки фенола изображена на рисунке А.1 (Приложение А). Для уменьшения теплообмена колбу следует обернуть стеклотканью. Для перегонки берут не более 1 г вещества. Первые две-три капли отгона отбрасывают, а следующую порцию собирают во взвешенный заранее на аналитических весах вместе с крышкой бюкс. После этого бюкс вновь взвешивают. Полученную навеску полностью используют для приготовления раствора. Контроль температуры не обязателен, однако для удобства можно вместо пробки закрыть колбу термометром со шлифом с соответствующим диапазоном температур. Температура кипения фенола 182°С.

Б.2. Промежуточный раствор фенола

Рассчитывают объем основного раствора, который необходимо взять для получения раствора с массовой концентрацией фенола 100 мкг/$см^3$:

$$V = \frac{100 \cdot 50}{C \cdot 1000} = \frac{5}{C},$$

где V - объем основного раствора фенола, $см^3$;
C - массовая концентрация фенола в основном растворе, мг/$см^3$.

Рассчитанный объем основного раствора градуированной пипеткой помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят спиртом до метки и перемешивают. Хранят в холодильнике не более 1 мес.

Б.3. Градуировочный раствор с массовой концентрацией фенола 5 мкг/$см^3$

Отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 $см^3$ промежуточного раствора фенола, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения в холодильнике не более 3 суток.

2221

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.03.105/2008

Методика выполнения измерений массовой концентрации летучих фенолов в пробах природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом после отгонки с водяным паром,

наименование измеряемой величины; объекта и метода измерений

разработанная ООО НПП «Акватест» (г. Ростов-на-Дону),

наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

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

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией Г.И. Терентьев

Дата выдачи: 27.10.2008

Срок действия:

МП:

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

METRON

Приложение к свидетельству № 223.1.01.03.105/2008
об аттестации методики выполнения измерений
массовой концентрации летучих фенолов
в пробах природных и очищенных сточных водах
фотометрическим методом после отгонки с водяным паром

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

Диапазон измерений (в пересчете на фенол), мкг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
от 2 до 5 включ.	15	21	12	42
св. 5 до 20 включ.	8	11	12	25
св. 20 до 30 включ.	5	7	8	16

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

Диапазон измерений (в пересчете на фенол), мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 2 до 5 включ.	59
св. 5 до 20 включ.	31
св. 20 до 30 включ.	20

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений;

- 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.

Старший научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» Кочергина О.В. Кочергина

РОССИЯ * Общество с ограниченной ответственностью * научно-производственное предприятие "АКВАТЕСТ" * № 547-СР * г. Ростов-на-Дону *

gost.e-ecolog.ru

[1] соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k =2