МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

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

ПНД Ф 14.1:2.15-95

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1995 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

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

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает фотометрическую методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них синтетических поверхностно-активных веществ (анионоактивных) при массовой концентрации в пересчете на додецилсульфонат натрия от 0,015 до 0,250 мг/дм^3.

Если концентрация синтетических поверхностно-активных веществ (анионоактивных) в анализируемой пробе превышает 0,250 мг/дм^3, то допускается разбавление пробы до концентрации, соответствующей диапазону МВИ. Результату МВИ приписывают относительную погрешность, соответствующую концентрации, до которой разбавлена проба (см. табл. 1). При расчете абсолютной погрешности результата КХА учитывают кратность разбавления пробы.

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроводимости

Диапазон измерений, (ПАВ анионные в пересчете на додецилсульфонат натрия), мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
от 0,015 до 0,10 вкл.	38	13	18
св. 0,10 до 0,25 вкл.	21	7	10

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

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

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика предназначена для определения массовой концентрации в пробах природных и очищенных сточных вод синтетических поверхностно-активных веществ (анионоактивных) фотометрическим методом. Метод основан на образовании окрашенного соединения при взаимодействии анионоактивных веществ с метиленовым синим, экстрагируемого хлороформом.

Для устранения мешающего влияния хлоридов, нитратов, роданидов и белков хлороформный экстракт промывают кислым раствором метиленового синего; сульфиды, полисульфиды и тиосульфаты окисляют добавлением 10,0 $см^3$ фосфатного буферного раствора, 2,0 $см^3$ раствора перекиси водорода с массовой долей 20 % и выдерживанием пробы в течение 5 минут. Затем измеряют его оптическую плотность при длине волны λ=650 нм.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

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

3.1. Средства измерений, оборудование и материалы

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

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

3.1.3. Пипетки 1-2-2-5;

1-2-2-10 по **ГОСТ 29227**[@].

3.1.4. Колбы 2-50-2;

2-100-2 по ГОСТ 1770.

3.1.5. Цилиндры 1-25 по ГОСТ 1770.

3.1.6. Кюветы с толщиной оптического слоя 30 мм.

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

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

3.1.9. Пробирки ПЗ-25 ХС по ГОСТ 25336.

3.1.10. Стаканы Н-1 - 1000 ТХС;
Н-2 - 2000 ТХС по ГОСТ 25336.

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

3.1.12. ГСО 8049-94 состава додецилсульфат натрия (молярная доля основного вещества 97-100%, относительная погрешность 0,2%).

3.2. Реактивы

3.2.1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

3.2.2. Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198.

3.2.3. Натрий додецилсульфат по ТУ 6-09-10-1405.

3.2.4. Натрия гидроксид по ГОСТ 4328.

3.2.5. Метиленовый синий.

3.2.6. Хлороформ по ТУ 6-09-06-4263.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

4.5. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

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

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

температура окружающего воздуха (20±5)°С;

атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (630-800 мм рт.ст);

относительная влажность (80±5) %;

напряжение сети (220±10) В;

частота переменного тока (50 ±1) Гц.

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

7.1. Подготовка прибора

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

7.2. Приготовление вспомогательных растворов

7.2.1. Приготовление нейтрального раствора метиленового синего.

На аналитических весах взвешивают 0,35 г метиленового синего, навеску помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

7.2.2. Приготовление кислого раствора метиленового синего.

На аналитических весах взвешивают 0,35 г метиленового синего, навеску помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в дистиллированной воде (примерно 0,5 дм^3), добавляют 6,5 см^3 концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

7.2.3. Приготовление фосфатного буферного раствора

На аналитических весах взвешивают 16,3308 г калия фосфорнокислого однозамещенного и растворяют в 1200 см^3 дистиллированной воды.

На аналитических весах взвешивают 5,04 г гидроксида натрия, растворяют в 630 см^3 дистиллированной воды. Оба раствора смешивают.

7.3. Приготовление градуировочных растворов СПАВ

7.3.1. Приготовление основного раствора СПАВ (анионоактивных).

На аналитических весах взвешивают 0,500 г натрия додецилсульфата. Навеску помещают в мерный стакан вместимостью 1000 см^3, растворяют в дистиллированной воде, добавляют 1 см^3 хлороформа. Объем раствора доводят до 1 дм^3 дистиллированной водой.

Раствор хранят при температуре 3-5°С в течение месяца в склянке с притертой пробкой.

7.3.2. Приготовление рабочего раствора СПАВ.

Пипеткой вместимостью 5 см^3 отбирают 1 см^3 основного раствора СПАВ, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки.

[*] 1 см^3 раствора содержит 0,001 мг додецилсульфата натрия[*].

Раствор готовят непосредственно перед анализом.

7.4. Градуировка прибора

Для построения градуировочных кривых необходимо приготовить образцы для градуировки определяемых компонентов с концентрациями 0,01-0,25 мг/дм^3. Условия анализа, его проведение должны соответствовать описанным в пунктах 6, 9.

Состав и количество образцов для градуировки для построения градуировочных кривых приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления для образцов градуировки не превышает 2,8 %.

Таблица 2 [ФР]

Состав и количество образцов для градуировки СПАВ (анионоактивных)

Номер образца	Объем рабочего градуировочного раствора с С=0,001 мг/см^3, помещаемая в мерную колбу на 100 см^3, см^3	Массовая концентрация, мг/дм^3
1	0,0	0,00
2	1,0	0,01
3	2,0	0,02
4	5,0	0,05
5	10,0	0,10
6	15,0	0,15
7	20,0	0,20
8	25,0	0,25

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – величину концентрации вещества в мг/дм^3.

7.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

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

где X – результат контрольного измерений массовой концентрации СПАВ (анионоактивных) в образце для градуировки;

C – аттестованное значение массовой концентрации СПАВ (анионоактивных) 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 и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

8. ОТБОР ПРОБ, ИХ КОНСЕРВИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями **ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».** [6]

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

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

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в пробах природных и очищенных сточных вод выполняют следующие операции:

[Ф]100 см^3 пробы или меньший ее объем, содержащий 0,015 - 0,25 мг/дм^3 анионоактивных ПАВ, доведенный до 100 см^3 дистиллированной водой, помещают[Ф] в делительную воронку вместимостью 250 см^3, прибавляют 10 см^3 фосфатного буферного (pH=10) раствора, 5 см^3 раствора метиленового синего (нейтрального). Содержимое воронки перемешивают и оставляют на 15 мин. Затем добавляют 8 см^3 хлороформа, смесь энергично встряхивают в течение 1 мин и дают постоять 1 мин до полного расслоения жидкости. Затем сливают хлороформный экстракт в такую же делительную воронку, в которую предварительно наливают 110 см^3 дистиллированной воды и 5 см^3 кислого раствора метиленовой синей. В первую воронку добавляют 5 см^3 хлороформа, взбалтывают в течение 1 минуты и хлороформный экстракт также сливают во вторую делительную воронку. Третью экстракцию проводят аналогичным способом с 4 см^3 хлороформа. Затем содержимое второй воронки встряхивают в течение 1 мин и оставляют до расслоения жидкостей. Экстракт сливают в пробирку через воронку с кусочком ваты для отделения мути и измеряют оптическую плотность при длине волны λ=650 нм (красный светофильтр) в кюветах с толщиной слоя 30 мм.

Раствором сравнения служит хлороформ.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

10.1. Обработку результатов анализа массовых концентраций СПАВ (анионоактивных) в пробах природных и очищенных сточных вод проводят по формуле[Ф]:

$$X = \frac{a \cdot 100}{V}\ [Ф],$$

где a - массовая концентрация СПАВ (анионоактивных), найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

100- объем, до которого доводится проба, см^3;

V - объем пробы, взятый для определения, см^3.[Ф]

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

ПНД Ф 14.1:2.15-95 *[Ф]Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

Таблица 3

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

Диапазон измерений, (ПАВ анионные в пересчете на додецилсульфо- нат натрия), мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
св. 0,015 до 0,10 вкл.	50
от 0,10 до 0,25 вкл.	28

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

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0.01 \cdot \delta \cdot X$. Значение δ приведено в таблице 1.

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

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

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

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

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

где $\pm \Delta'$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину погрешности взятия аликвоты.

12. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ 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 внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

12.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| X' - X - C_д \right|$$

где X' – результат анализа массовой концентрации СПАВ (анионоактивных) в пробе с известной добавкой.

X – результат анализа массовой концентрации СПАВ (анионоактивных) в исходной пробе.

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 СПАВ (анионоактивных) в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (1)$$

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

12.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C' - C |$$

где C' – результат анализа массовой концентрации СПАВ (анионоактивных) 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.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР		«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE	
620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, каб. 224	Факс: (3432) 502-117 Телефон: (3432) 502-295 E-mail: postmaster@uniim.ru	Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia	Fax: (3432) 502-117 Phone: (3432) 502-295 E-mail: postmaster@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.016/2004

CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

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

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

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

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

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

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

Диапазон измерений (ПАВ анионные в пересчете на додецилсульфонат натрия), мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
от 0.015 до0.10 вкл.	38	13	18
св. 0.10 до 0.25 вкл.	21	7	10

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

Диапазон измерений (ПАВ анионные в пересчете на додецилсульфонат натрия), мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0.015 до 0.10 вкл	50
св. 0.10 до 0.25 вкл.	28

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

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

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

4. Дата выдачи свидетельства: 02.02.2004

gost.e-ecolog.ru

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский