

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического
контроля и анализа»


И.М. Цветков
"26" _____ 2002 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ
КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНОЛОВ В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ,
ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ НА АНАЛИЗАТОРЕ ЖИДКОСТИ «ФЛЮОРАТ-02»**

ПНД Ф 14.1:2:4.182-02
(взамен 14.1:2:4.117-97)

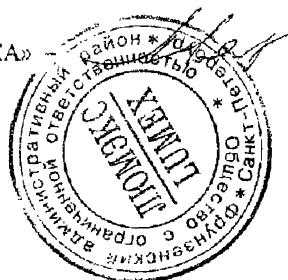
Методика допущена для целей государственного экологического
контроля

МОСКВА
2002 г.
(издание 2006 года)

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» Министерства природных ресурсов России.

Зам. директора ФГУ «ЦЭКА» -
главный метролог



К.И. Машкович

Разработчик:

ООО «Люмэкс»

Адрес: 190005 г. Санкт-Петербург, Московский пр., д.19

Телефоны: (812)718-53-90, (812)718-53-91

Факс: (812)316-65-38

E-mail: lumex@lumex.ru

Web-сайт: www.lumex.ru

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений (МВИ) массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

Диапазон измеряемых значений массовой концентрации фенолов 0,0005 - 25 мг/дм³. Мешающее влияние нефтепродуктов устраняется при подготовке проб к анализу.

1 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

1.1 МЕТОД А - Измерение массовой концентрации общих фенолов

Флуориметрический метод измерения массовой концентрации фенолов основан на извлечении фенолов из воды бутилацетатом, рекстракции их в водный раствор гидроксида натрия и измерении их содержания по интенсивности флуоресценции фенолов после подкисления рекстракта. В процессе измерения происходит возбуждение флуоресценции фенолов, ее регистрация и автоматическое вычисление массовой концентрации фенола при помощи градуировочной характеристики, заложенной в памяти анализатора.

1.2 МЕТОД Б - Измерение массовой концентрации летучих фенолов

Флуориметрический метод измерения массовой концентрации летучих фенолов включает операцию перегонки пробы воды с помощью перегонного устройства и измерение массовой концентрации фенолов в отгоне по методу, изложенному в п. 1.1.

Метод рекомендуется для анализа окрашенных, мутных вод, а также вод с большим содержанием органических веществ, препятствующих разделению фаз при экстракции, и проб, содержащих гуминовые кислоты и лигнин.

Примечание. Если основу фенольных загрязнений составляет сам фенол, то величину, определяемую по методу Б, можно принять за фенольный индекс.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке качества проведения испытаний в лаборатории;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

Таблица 1

Значения показателя повторяемости, воспроизводимости,
правильности и точности

Диапазон измерений, мг/дм ³	σ_r , %	σ_R , %	$\pm \delta_c$, %	$\pm \delta$, %
Питьевые воды				
от 0,0005 до 0,005 вкл.	13	20	30	50
свыше 0,005 до 0,05 вкл.	8	11	12	25
свыше 0,05 до 25,0 вкл.	5	8	6	17
Природные и сточные воды				
от 0,0005 до 0,001 вкл.	17	25	33	60
свыше 0,001 до 0,01 вкл.	13	20	30	50
свыше 0,01 до 1,0 вкл.	10	15	18	35
свыше 1,0 до 25,0 вкл.	7	11	12	25

Примечание. В таблице использованы следующие обозначения: σ_r - показатель повторяемости (относительное значение среднего квадратического отклонения повторяемости), σ_R - показатель воспроизводимости (относительное значение среднего квадратического отклонения воспроизводимости), $\pm \delta_c$ - показатель правильности (границы относительной система-

тической погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm\delta$ - показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$)

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы.

3.1 Средства измерений

Анализатор жидкости «Флюорат-02»	ТУ 4321-001-20506233-94
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 0,1 мг, например ВЛР-200	ГОСТ 24104-2001
Набор гирь (1 г – 100 г) класса точности F_1	ГОСТ 7328 – 2001
Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности вместимостью 5, 10, 25 см ³	ГОСТ 29169-91
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5 и 10 см ³	ГОСТ 29227-91
Колбы мерные 2-100-2, 2-50-2	ГОСТ 1770-74
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 100 и 250 см ³	ГОСТ 1770-74
Государственный стандартный образец состава раствора фенола (массовая концентрация 1 мг/см ³ , погрешность ± 1 %)	ГСО 7270-96

Допускается использование средств измерений и стандартных образцов с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками. Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.2 Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709 - 72
-----------------------	----------------

Гексан, х.ч.	ТУ 6-09-4521-77
Бутиловый эфир уксусной кислоты (бутилацетат), х.ч.	ГОСТ 22300 - 76
Соляная кислота, х.ч.	ГОСТ 3118 - 77
Натрия гидроксид, х.ч.	ГОСТ 4328 - 77
Кислота фосфорная, х.ч.	ГОСТ 6552 - 80
Медь сернокислая 5-водная, ч.д.а.	ГОСТ 4165 - 78
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181-76

Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

3.3 *Вспомогательные устройства*

Стаканы лабораторные термостойкие вместимостью 50, 100, 500 см ³	ГОСТ 25336-82
Колбы конические вместимостью 100, 500 и 1000 см ³ типа Кн-1	ГОСТ 25336-82
Воронки делительные вместимостью 500, 250, 100 и 50 см ³ типа ВД-1	ГОСТ 25336-82
Аппарат для перегонки пробы, стеклянный	
Нагревательное устройство закрытого типа или электроплитка бытовая	ГОСТ 14919-83
Бутыли из стекла с винтовыми пробками вместимостью 500 - 1000 см ³ для отбора и хранения проб	

Порядок подготовки стеклянной посуды к измерениям изложен в Приложении А.

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений массовой концентрации фенола необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности:

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

4.5. При работе необходимо соблюдать требования, изложенные в технической документации на анализатор «Флюорат-02».

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и показавшего удовлетворительные результаты при выполнении процедур контроля качества результатов измерений.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Условия окружающей среды, при которых обеспечивается требуемая точность измерений, следующие:

температура воздуха	$20 \pm 5^\circ\text{C}$;
атмосферное давление	84,0 - 106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);
влажность воздуха	не более 80% при температуре 25°C ;
напряжение в сети	220 ± 22 В;
частота переменного тока	50 ± 1 Гц

7 ОТБОР И КОНСЕРВИРОВАНИЕ ПРОБ

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592-2000, отбор проб питьевой воды производится по ГОСТ Р 51593-2000, поверхностных вод - по ГОСТ 17.1.5.05-85.

Отбор проб воды производят в стеклянные бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Методика подготовки стеклянной посуды изложена в Приложении А.

Анализ необходимо произвести в течение 8 час с момента отбора. При необходимости консервирования пробу подкисляют раствором фосфорной кислоты по п.8.2.7 до pH 4 (контроль по универсальному индикатору) и добавляют раствор сернистой меди по п. 8.2.6 из расчета 5 см³ на 1 дм³ пробы. Срок хранения законсервированной пробы - не более 3 суток.

Объемы проб, отбираемые для анализа, зависят от ожидаемой массовой концентрации фенолов и составляет не менее 500 см³ в диапазоне 0,0005 - 0,01 мг/дм³, не менее 250 см³ в диапазоне 0,01 - 0,1 мг/дм³ и не менее 100 см³ при больших концентрациях.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка анализатора к работе, контроль чистоты растворителей для экстракции фенолов, приготовление вспомогательных растворов и растворов для градуировки анализатора и градуировка анализатора жидкости «Флюорат-02».

8.1 Подготовка анализатора к работе

Подготовку анализатора к работе производят в соответствии с Руководством по эксплуатации. В канал возбуждения помещают светофильтр № 1, в канал регистрации - № 3.

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Подготовка дистиллированной воды для приготовления растворов фенола

Дистиллированную воду для приготовления растворов фенола

массовой концентрации 0,1 мг/дм³ и менее и для разбавления проб перед использованием кипятят, охлаждают и хранят в стеклянной склянке с притертой пробкой во избежание насыщения кислородом воздуха. Срок хранения - 1 сутки.

8.2.2 Раствор гидроксида натрия, массовая доля 5%

В стакан из термостойкого стекла или коническую колбу помещают 95 см³ воды и медленно, тщательно перемешивая, добавляют 5 г гидроксида натрия. Раствор хранят в полиэтиленовой бутылки. Срок хранения - 2 месяца.

8.2.3 Раствор фенола, массовая концентрация 100 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ при помощи пипетки отбирают 5 см³ ГСО состава раствора фенола, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора - 2 месяца в холодильнике.

8.2.4 Раствор фенола, массовая концентрация 1 мг/дм³

1 см³ раствора фенола массовой концентрации 100 мг/дм³ (п.8.2.3) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора - 2 недели в холодильнике.

8.2.5 Раствор соляной кислоты, молярная концентрация 5 моль/дм³

К 300 см³ дистиллированной воды медленно при перемешивании приливают 200 см³ концентрированной соляной кислоты. Раствор хранят в стеклянной бутылки. Срок хранения не ограничен.

8.2.6 Раствор меди сернокислой

10 г меди сернокислой пятиводной растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Хранят в стеклянной склянке с притертой пробкой. Срок хранения - 3 месяца.

8.2.7 Раствор фосфорной кислоты, объемная доля 10 %

10 см³ концентрированной фосфорной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 100 см³. Срок хранения не ограничен.

8.2.8 Раствор гидроксида натрия, массовая доля 1 %

Раствор готовят разбавлением 20 см³ раствора гидроксида натрия по п.8.2.2 до 100 см³ дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в сосуде из полиэтилена - 2 месяца.

8.3 Контроль чистоты растворителей для экстракции фенолов

10 см³ бутилацетата наливают в делительную воронку вместимостью 50 см³ и приливают 10 см³ раствора гидроксида натрия массовой доли 1% по п.8.2.8. После тщательного перемешивания и расслоения фаз производят их разделение. Верхний слой отбрасывают, а нижний сливают в лабораторный стакан, добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п.8.2.5, раствор после добавления каждой капли перемешивают и определяют значение pH при помощи универсальной индикаторной бумаги. Требуемое значение pH 3-6. Полученный раствор (в дальнейшем - контрольный раствор) подвергают анализу на анализаторе «Флюорат-02».

Производят предварительную градуировку анализатора.

Для анализаторов модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» установку режима «Фон» проводят по дистиллированной воде, а параметра «А» в режиме «Градуировка» - по раствору фенола массовой концентрации 1 мг/дм³ (п.8.2.4). Параметр «С» задают равным 1,000.

Для анализаторов модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М» вводят в память значения C0 = 0,000; C1 = 1,000. Значение параметра «J0» устанавливают по дистиллированной воде, а параметра «J1» - по раствору фенола массовой концентрации 1 мг/дм³ (п.8.2.4). При этом значения параметров «С2» - «С6» и «J2» - «J6» должны быть равны нулю.

Определяют массовую концентрацию фенола в контрольном растворе в режиме «Измерение». Если измеренное значение превышает 0,02 мг/дм³, то растворитель необходимо подвергнуть очистке.

С этой целью в делительной воронке вместимостью 1000 см³ встряхивают 700 - 750 см³ растворителя с 50 см³ раствора гидро-

ксида натрия по п.8.2.2 в течение 3 мин. Контролируют pH нижнего слоя при помощи универсальной индикаторной бумаги. Если реакция среды сильно щелочная ($\text{pH} > 10$), то растворитель промывают дистиллированной водой порциями по 50 см^3 до достижения нейтральной реакции промывных вод.

Затем растворитель сушат над безводным хлористым кальцием и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при $124 - 126^\circ\text{C}$.

Аналогичным образом можно регенерировать собираемые остатки бутилацетата.

Примечание. Если после обработки бутилацетата раствором щелочи нижний слой имеет более низкое значение pH ($\text{pH} \leq 10$), то обработку раствором гидроксида натрия повторяют до достижения сильно щелочной реакции нижнего слоя в результате обработки.

8.4 Подготовка градуировочных растворов

В делительную воронку вместимостью 50 см^3 помещают 10 см^3 дистиллированной воды, добавляют 10 см^3 бутилацетата и проводят экстракцию в течение 30 с. Водный (нижний) слой отбрасывают, а к органическому слою пипеткой добавляют 10 см^3 раствора гидроксида натрия по п.8.2.8 и проводят реэкстракцию в течение 30 с. Нижний слой помещают в сухой стаканчик вместимостью $25 - 50 \text{ см}^3$ и добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п.8.2.5, перемешивая и контролируя pH раствора при помощи универсального индикатора. Требуемое значение pH 3 - 6 (раствор № 1). Одновременно готовят аналогичным образом градуировочный раствор, используя для этого вместо дистиллированной воды 10 см^3 раствора фенола по п.8.2.4 массовой концентрации 1 мг/дм^3 (раствор № 2).

8.5 Градуировка анализатора жидкости «Флюорат-02»

Градуировку осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции растворов № 1 и № 2, приготовленных по п.8.4.

Для модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3»

Установку режима «Фон» производят при помощи раствора № 1, а установление параметра «А» в режиме «Градуировка» (нажатием клавиши «Г») - при помощи раствора № 2. Параметр «С» задается равным 1,000. Допускается вводить известное значение множителя «А» с клавиатуры.

Для модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М»

Входят в меню «Градуировка», устанавливают $C0=0$ и $C1=1,000$. Значение параметра «J0» устанавливают по раствору № 1, а «J1» - по раствору № 2. При этом значения параметров «С2» - «С6» и «J2» - «J6» должны быть равны нулю.

8.6 Проверка качества построения и контроль стабильности градуировочной характеристики

Проверку качества построения градуировочной характеристики проводят непосредственно после установления градуировочной зависимости по п.8.5. Проверка состоит в измерении массовой концентрации фенола в одной или нескольких смесях (табл.2) в режиме «Измерение». Приготовление образца для измерений проводится по п.8.4, исходя из 10 см^3 смеси.

Измеряют массовую концентрацию фенола в подготовленном образце для проверки в режиме «Измерение» и сравнивают с действительным значением массовой концентрации фенола в смеси. Качество построения градуировочной характеристики признается удовлетворительным, если отклонение измеренного значения массовой концентрации фенола от действительного значения не превышает (по абсолютной величине) 10 % в диапазоне свыше 0,1 до $1,0 \text{ мг/дм}^3$ (включительно), а в диапазоне от $0,025 \text{ мг/дм}^3$ до $0,1 \text{ мг/дм}^3$ (включительно) 20 %.

При использовании анализаторов модификаций «Флюорат-02-2М» и «Флюорат-02-3М», имеющих энергонезависимую память, периодически проводят контроль стабильности градуировочной характеристики. Для этого приготавливают образцы для контроля аналогично проверке качества построения градуировочной характеристики

ки и измеряют массовую концентрацию фенола в режиме «Измерение» с использованием градуировочной характеристики, заложенной в память анализатора.

Таблица 2

Смеси для контроля градуировочной характеристики анализатора

№ смеси	Компоненты	Объем, см ³	Массовая концентрация фенола, мг/дм ³
1	Раствор фенола по п.8.2.4		1,0
2	Раствор фенола по п.8.2.4 Вода п.8.2.1	50 до 100	0,5
3	Раствор фенола по п.8.2.4 Вода п.8.2.1	20 до 100	0,2
4	Раствор фенола по п.8.2.4 Вода п.8.2.1	10 до 100	0,1
5	Смесь № 2 Вода п.8.2.1	5 до 50	0,05
6	Смесь № 2 Вода п.8.2.1	5 до 100	0,025

Градуировка признается стабильной, если отклонение измеренного значения массовой концентрации фенола от действительного значения не превышает (по абсолютной величине) 10 % в диапазоне свыше 0,1 до 1,0 мг/дм³ (включительно), а в диапазоне от 0,025 мг/дм³ до 0,1 мг/дм³ (включительно) 20 %. В этом случае она может быть использована для проведения дальнейших измерений. В противном случае градуировку анализатора проводят заново.

Периодичность контроля стабильности градуировочной характеристики регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории. Настоятельно рекомендуется проведение контроля стабильности после смены реактивов. Лаборатория вправе устанавливать собственную периодичность.

венные нормативы контроля, которые, однако, не должны превышать значений, приведенных выше.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Метод А - измерение массовой концентрации общих фенолов

9.1.1 Дозирование пробы

Для выполнения анализа отбирают аликвотную порцию воды, объем которой регулируют в зависимости от предполагаемого значения массовой концентрации согласно рекомендациям табл.3.

Отбор проб для анализа производится мерным цилиндром (100 и 250 см³) или пипеткой (10 см³). При ожидаемой массовой концентрации фенолов выше 1 мг/дм³ пробу разбавляют до значения массовой концентрации фенола от 0,1 до 1,0 мг/дм³. Коэффициент разбавления (Q) равен соотношению объемов мерной колбы, в которой производится разбавление, и аликвотной порции пробы. Одновременно анализируют две аликвотные порции воды.

Таблица 3

Рекомендуемые объемы проб воды, экстрагента и резкстрагента в зависимости от предполагаемой концентрации фенолов

Диапазон значений массовой концентрации фенола, мг/дм ³	Объем пробы, см ³	Объем экстрагента, см ³	Объем резкстрагента, см ³	N
От 0,0005 до 0,01 вкл.	250	25	5	50
Свыше 0,01 до 0,1 вкл.	100	10	10	10
Свыше 0,1 до 1,0 вкл.	10	10	10	1

Примечание. Степень концентрирования N равна отношению объемов пробы и резкстрагента

Допускается изменять соотношения объемов проб, экстрагента и резкстрагента и, как следствие - степень концентрирования N по сравнению с рекомендуемыми значениями, указанными в таблице 3 при условии обязательности проведения оперативного контро-

ля процедуры измерений на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры (п.13).

9.1.2 Устранение мешающего влияния нефтепродуктов

Отмеренную аликвотную порцию пробы помещают в делительную воронку (емкость воронки должна превосходить суммарный объем пробы и экстрагента в 1,5 - 2 раза), добавляют раствор гидроксида натрия по п.8.2.2 из расчета 5 см^3 на 1 дм^3 пробы, приливают гексан и экстрагируют нефтепродукты в течение 1 мин. После разделения гексановый (верхний) слой отбрасывают, а нижний вновь обрабатывают гексаном. Объем гексана при каждой обработке составляет $10 - 25 \text{ см}^3$.

Примечание. После добавления раствора гидроксида натрия необходимо проверить pH смеси. Среда должна быть сильно щелочной ($\text{pH} > 10$). В противном случае добавляют дополнительное количество раствора гидроксида натрия до достижения указанных значений pH

9.1.3 Экстракция фенолов из воды

После удаления нефтепродуктов к пробе добавляют раствор соляной кислоты по п.8.2.5 до достижения значения pH 3 - 6 (контроль по универсальному индикатору). Затем к водному слою приливают бутилацетат. Объем экстрагента указан в табл.3. Проводят экстракцию в течение 30 с. После отстаивания и разделения нижний (водный) слой отбрасывают, а к верхнему (органическому) добавляют 5 или 10 см^3 реэкстрагента - раствора гидроксида натрия по п.8.2.8 (объем приведен в табл.3) и проводят реэкстракцию в течение 30 с. Нижний (водный) слой помещают в сухой стаканчик емкостью $25 - 50 \text{ см}^3$ и добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п.8.2.5. Перемешивают и контролируют pH раствора после добавления каждой капли при помощи универсального индикатора. Требуемое значение pH 3 - 6. Обработанная таким способом проба готова к проведению измерений по п.9.1.4.

9.1.4 Измерение массовой концентрации фенолов

Измеряют не менее двух раз массовую концентрацию фенолов в полученном растворе в режиме «Измерение» и находят среднее арифметическое. Полученные значения записывают в журнал.

9.1.5 Приготовление холостой пробы

Холостую пробу необходимо готовить только при работе с пробами в диапазоне массовых концентраций 0,0005 - 0,01 мг/дм³. В качестве холостой пробы используют 10 см³ дистиллированной воды, которая применялась для приготовления растворов для градуировки анализатора; объемы органического растворителя и гидроксида натрия совпадают с объемами, использованными при анализе проб. Проводят все операции по п.п.9.1.2 - 9.1.4 аналогично анализируемой пробе. Полученные значения записывают в журнал.

9.2 Метод Б - Измерение массовой концентрации летучих фенолов

Отбирают аликвотную порцию анализируемой пробы в соответствии с рекомендациями табл.3, подкисляют ее до pH 1 - 2 раствором фосфорной кислоты по п.8.2.7, добавляют 5 см³ раствора сернистой меди (п.8.2.6) и осуществляют перегонку¹. В приемник следует внести 5 см³ раствора гидроксида натрия по п.8.2.2 и погрузить в него конец аллонжа. Отгоняют не менее 80% объема взятой пробы. Отгон переносят в делительную воронку и дважды обрабатывают 10 - 25 см³ гексана в течение 1 мин. Гексан отбрасывают, а в водном слое определяют фенолы по п.9.1.3 - 9.1.4.

При ожидаемой массовой концентрации фенолов выше 1 мг/дм³ пробу перед перегонкой разбавляют дистиллированной водой до значений массовой концентрации фенола от 0,1 до 1,0 мг/дм³.

При анализе проб в диапазоне массовой концентрации 0,0005 - 0,01 мг/дм³ проводят анализ холостой пробы, для чего в делительную воронку помещают 10 см³ дистиллированной воды и проводят с ней все операции, предусмотренные пп.9.1.2 - 9.1.4. Объемы бутилацетата и раствора для экстракции соответствуют указанным в табл.3.

Допускается изменять соотношения объемов проб, экстрагент-

¹ Если пробу консервировали согласно п.7, то растворы фосфорной кислоты и сернистой меди не добавляют, если pH пробы менее двух. В противном случае добавляют раствор фосфорной кислоты по п.8.2.7 до достижения значения pH 1 - 2.

та и резкстрагента и, как следствие - степень концентрирования N по сравнению с рекомендуемыми значениями, указанными в таблице 3 при условии обязательности проведения оперативного контроля процедуры измерений на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры (п.13).

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию фенолов в пробе воды вычисляют по формуле:

$$X = (C_{изм} - C_{хол}) \cdot Q / N, \quad (1)$$

где X - массовая концентрация фенолов в анализируемой пробе воды, мг/дм³;

$C_{изм}$ - измеренная массовая концентрация фенолов в растворе, полученном из анализируемой пробы, мг/дм³;

$C_{хол}$ - измеренная массовая концентрация фенолов в растворе, полученном из холостой пробы, мг/дм³;

N - степень концентрирования (табл.4);

Q - коэффициент разбавления пробы; если пробу не разбавляют, то $Q = 1$.

Если холостую пробу не готовят, то полагают $C_{хол} = 0$.

За результат измерения массовой концентрации фенолов в пробе принимают среднее арифметическое значение результатов $n = 2$ параллельных определений, для которых выполняется условие:

$$X_{max} - X_{min} \leq 0,01 \cdot \bar{X} \cdot r, \quad (2)$$

где X_{max} - больший результат параллельного определения, мг/дм³;

X_{min} - меньший результат параллельного определения, мг/дм³;

\bar{X} - среднее арифметическое результатов параллельных определений, мг/дм³;

r - значение предела повторяемости (табл.4), %.

При невыполнении условия (2) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Таблица 4

Значения пределов повторяемости для доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
Питьевые воды	
от 0,0005 до 0,005 вкл.	36
свыше 0,005 до 0,05 вкл.	22
свыше 0,05 до 25,0 вкл.	14
Природные и сточные воды	
от 0,0005 до 0,001 вкл.	48
свыше 0,001 до 0,01 вкл.	36
свыше 0,01 до 1,0 вкл.	28
свыше 1,0 до 25,0 вкл.	20

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения (\bar{X}) в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $\bar{X} \pm \Delta$, мг/дм³, $P = 0,95$, где Δ - показатель точности методики:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100}, \quad (3)$$

Значение δ приведено в таблице 1.

Допускается результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде $\bar{X} \pm \Delta_n$, мг/дм³, $P = 0,95$, при условии $\Delta_n < \Delta$, где $\pm \Delta_n$ - значение показателя точности измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание. При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- число результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений;
- способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана).

12 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

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

$$\bar{X}_{max} - \bar{X}_{min} \leq 0,01 \cdot \bar{X}_{cp} \cdot R \quad (4)$$

где \bar{X}_{max} - больший результат измерений, мг/дм³;

\bar{X}_{min} - меньший результат измерений, мг/дм³;

\bar{X}_{cp} - среднее арифметическое результатов измерений в обеих лабораториях, мг/дм³;

R - значение предела воспроизводимости (табл.5), %.

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

Таблица 5

Значения предела воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R , %
Питьевые воды	
от 0,0005 до 0,005 вкл.	56
свыше 0,005 до 0,05 вкл.	31
свыше 0,05 до 25,0 вкл.	22
Природные и сточные воды	
от 0,0005 до 0,001 вкл.	70
свыше 0,001 до 0,01 вкл.	56
свыше 0,01 до 1,0 вкл.	42
свыше 1,0 до 25,0 вкл.	31

Оперативный контроль процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K_a . Образцами для контроля являются рабочие пробы природных, сточных и питьевых вод. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = |\bar{X}' - \bar{X} - C_d|, \quad (5)$$

где \bar{X}' - результат контрольного измерения массовой концентрации фенолов в рабочей пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (п.10), мг/дм³;

- \bar{X}' - результат контрольного измерения массовой концентрации фенолов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (п.10), мг/дм³;
- C_d - величина добавки фенолов, мг/дм³.

Величина добавки должна составлять от 50 до 150 % от содержания фенолов в исходной пробе. Объем добавки не должен превышать 5 % объема пробы. Если содержание фенолов в исходной пробе меньше нижней границы диапазона измерений, то величина добавки должна в 2 – 3 раза превышать нижнюю границу диапазона измерений.

Величину добавки (C_d , мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$C_d = \frac{C_o \cdot V_o}{V}, \quad (6)$$

- где C_o - массовая концентрация фенолов в стандартном образце (аттестованной смеси), использованном для внесения добавки, мг/дм³;
- V_o - объем стандартного образца (аттестованной смеси), внесенного в качестве добавки, см³;
- V - объем пробы, см³.

Норматив контроля K_d рассчитывают по формуле

$$K_d = \sqrt{(\Delta_{л, \bar{X}})^2 + (\Delta_{л, \bar{X}'})^2} \quad (7)$$

где $\Delta_{л, \bar{X}}$ и $\Delta_{л, \bar{X}'}$ - показатели точности результатов измерений (границы абсолютной погрешности измерений для вероятности $P = 0,95$), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие содержанию фенолов в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм³.

Если в лаборатории установлены границы относительной погрешности ($\delta_{л, \bar{X}}$ и $\delta_{л, \bar{X}'}$), то значения $\Delta_{л, \bar{X}}$ и $\Delta_{л, \bar{X}'}$ вычисляют по формулам:

$$\Delta_{л, \bar{X}} = 0,01 \cdot \delta_{л, \bar{X}} \cdot \bar{X}; \quad \Delta_{л, \bar{X}'} = 0,01 \cdot \delta_{л, \bar{X}'} \cdot \bar{X}' \quad (8)$$

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия.

$$K_k \leq K_\delta, \quad (9)$$

Если неравенство (9) не выполняется, то процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

Примечание. Допустимо показатели точности измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_n = 0,84 \Delta$ (значения Δ вычисляют по формуле (3)), с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(рекомендуемое)
ПОДГОТОВКА ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДЫ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений массовой концентрации фенолов необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды, руководствуясь следующими правилами.

А.1. Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированную серную кислоту или концентрированную азотную кислоту. **КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ** использовать для мытья соду, щелочи, все виды синтетических моющих средств, хромовую смесь.

А.2. Посуда предварительно отмывается водопроводной водой, затем в нее наливают приблизительно на 1/2 объема кислоту (п.А.1) и тщательно обмывают ею всю внутреннюю поверхность, а затем выливают в специальный сосуд. Пипетки при помощи груши несколько раз заполняют кислотой выше метки. После промывания посуды дистиллированной водой (не менее 5 раз) ее окончательно споласкивают бидистиллированной водой (2-3 раза).

А.3. Для каждого раствора необходимо использовать свою пипетку. Раствор из колбы наливают в стаканчик и из него набирают в пипетку. **ЗАПРЕЩАЕТСЯ** погружать пипетку во весь объем раствора во избежание загрязнения.

А.4. Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения фенолов.

А.5. Запрещается смазывать шлифы и краны делительной воронки всеми видами смазок.



0525

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
Государственный научный метрологический центр
ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 224.01.04.029/2006

Методика выполнения измерений массовой концентрации фенолов в пробах вод
наименование измеримой величины, объекта
флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»,
и метода измерения
разработанная ООО «ЛЮМЭКС» (г. Санкт-Петербург)
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ
и регламентированная в ПНДФ 14.1.2.4.182-02,
обозначение и номерование документа

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, теоретические и экспериментальные исследования 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.

диапазон измерений, характеристики погрешности измерений (неопределенность измерений) и (или) характеристики систематических погрешностей (при необходимости – нормативы контроля)

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам.директора по научной работе

С.В. Медведевских

Зав.лабораторией

Дата выдачи:

01.03.2006 г.

Срок действия:

01.03.2011 г.



**Приложение к свидетельству № 224.01.04.029/2006
об аттестации методики выполнения измерений
массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в пробах питьевых, природных и
сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»**

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

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), $\sigma_R, \%$	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm \delta_s, \%$	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm \delta, \%$
Питьевые воды				
От 0.0005 до 0.005 вкл.	13	20	30	50
Св. 0.005 до 0.05 вкл.	8	11	12	25
Св. 0.05 до 25 вкл.	5	8	6	17
Природные и сточные воды				
От 0.0005 до 0.001 вкл.	17	25	33	60
Св. 0.001 до 0.01 вкл.	13	20	30	50
Св. 0.01 до 1 вкл.	10	15	18	35
Св. 1 до 25 вкл.	7	11	12	25

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

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r, \%$	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $R, \%$
Питьевые воды		
От 0.0005 до 0.005 вкл.	36	56
Св. 0.005 до 0.05 вкл.	22	31
Св. 0.05 до 25 вкл.	14	22
Природные и сточные воды		
От 0.0005 до 0.001 вкл.	48	70
Св. 0.001 до 0.01 вкл.	36	56
Св. 0.01 до 1 вкл.	28	42
Св. 1 до 25 вкл.	20	31

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

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

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

