

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФБ
«Федеральный центр анализа и оценки
техногенного воздействия»



В.И. Цуканов

28 2012 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ

МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

С ПРИМЕНЕНИЕМ КОНЦЕНТРАТОМЕРОВ СЕРИИ КН

ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000

(ФР.1.31.2010.07432)

(Издание 2012 г.)

**Методика допущена для целей
государственного экологического контроля**

МОСКВА 2012 г.

Право тиражирования и реализации методики измерений принадлежит
ООО «Производственно-экологическое предприятие «СИБЭКОПРИБОР».

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением
«Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
(ФБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики действует до выхода нового издания.

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н.

 В.С. Талисманов

Разработчики:

ООО «Производственно-экологическое предприятие «СИБЭКОПРИБОР»

Адрес: 630058, г. Новосибирск, ул. Русская, д. 41

Телефон: (383) 306-58-67, 306-62-14, 306-62-31

Факс: (383) 306-58-67, 306-62-14

E-mail: sep@sibecopribor.ru

Сайт: www.sibecopribor.ru (сибэкоприбор.рф)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт
органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения
Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

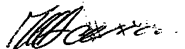
Адрес: 630090, г. Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 9

Телефон: (383) 330-88-81, 330-66-62

Факс: (383) 330-88-67

Директор

ООО «ПЭП «СИБЭКОПРИБОР»

 А.Л. Васильченко

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации нефтепродуктов (далее – НП) в питьевых, природных и очищенных сточных водах методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратометров серии КН.

Диапазон измерений от 0,02 до 2 мг/дм³.

Мешающее влияние других веществ, присутствующих в пробе воды, устраняется в процессе пробоподготовки.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем документе использованы ссылки на следующие документы по стандартизации:

ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005-88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.009-83 Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 17.1.4.01-80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4166-76 Реактивы. Натрий серноокислый. Технические условия

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 20288-74 Реактивы. Углерод четырёххлористый. Технические условия

ГОСТ 8136-85 Реактивы. Оксид алюминия активный. Технические условия

ГОСТ 10727-91 Нити стеклянные однонаправленные. Технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 19908-90 Тигли, чашки, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 7328-2001 Гири. Общие технические условия

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие требования. Методы испытаний

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р 12.1.019-2009 Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

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

ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ТУ 79-337-72 Печь муфельная ПМ-8

ТУ 2631-027-4449317-98 Углерод четырёххлористый химически чистый для экстракции из водных сред

ТУ 6-09-3916-76 Оксид алюминия для хроматографии

ИШВЖ.004 ТУ Концентраномер КН-2. Технические условия

ТУ 4215-010-39120772-2009 Концентраномер КН-2м. Технические условия

ТУ 4215-011-39120772-2009 Концентраномер КН-3. Технические условия

ТУ 6-09-1181-89 Бумага индикаторная универсальная для определения pH 1-10 и 7-14. Технические условия

Примечание – При использовании настоящего документа целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории Российской Федерации по соответствующему указателю стандартов, составленному на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменён (изменён), то при пользовании настоящим документом следует руководствоваться заменяющим (изменённым) стандартом. Если ссылочный стандарт отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

3.1 Погрешность измерений соответствует характеристикам, приведённым в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатели прецизионности, (относительные значения) %		Показатель точности ¹⁾ (границы относительной погрешности при P = 0,95), ± δ, %
	стандартное отклонение повторяе- мости, σ_r	стандартное отклонение воспроизво- димости, σ_R	
от 0,02 до 0,025 включ.	12	24	48
св. 0,025 до 0,1 включ.	11	20	40
св. 0,1 до 2 включ.	8	12	24

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики измерений в лаборатории.

4 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений массовой концентрации НП используют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

4.1 Средства измерений

Концентратомер серии КН: концентратомер КН-3 ТУ 4215-011-39120772 (№ 44670-10 по госреестру), или концентратомер КН-2м ТУ 4215-010-39120772 (№ 44669-10 по госреестру) или концентратомер КН-2 ИШВЖ.004 ТУ (№ 17664-98 по госреестру)

¹⁾ Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата k = 2

Весы аналитические электронные ЛВ-210-А класса точности 1 (специальный), с наибольшим пределом взвешивания 210 г ГОСТ Р 53228

Гиря для калибровки с номинальным значением массы 200 г Е₂ по ГОСТ 7328

Пипетки вместимостью 5, 10 см³ по ГОСТ 29227

Колбы мерные вместимостью 50 см³ по ГОСТ 1770

Цилиндры мерные вместимостью 10, 25, 1000 см³ по ГОСТ 1770

4.2 Стандартные образцы

Государственный стандартный образец состава раствора нефтепродуктов (углеводородов) в четырёххлористом углеороде ГСО 7822-2000, ГСО 7248-96

Государственный стандартный образец состава нефтепродуктов в водорастворимой матрице ГСО 7117-94

4.3 Вспомогательные устройства

Шкаф сушильный общелaborаторный, обеспечивающий поддержание температуры от 105 до 110 °С

Печь муфельная ПМ-8 по ТУ 79-337

Экстрактор лабораторный ЭЛ-1 ИШВЖ.002 ПС

Воронки делительные вместимостью 0,5; 1,0 дм³ по ГОСТ 25336

Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919

Установка из стекла для перегонки растворителей:

- перегонная колба вместимостью 1 дм³ по ГОСТ 25336;

- дефлегматор ёлочный (длиной не менее 25 см) по ГОСТ 25336;

- холодильник ХПТ (длиной не менее 30 см) по ГОСТ 25336;

- термометр лабораторный (от 0 до 100 °С, цена деления 0,1 °С) по ГОСТ 28498

Колба коническая плоскодонная по ГОСТ 25336

Стаканчик для взвешивания (бюкс) высокий по ГОСТ 25336

Колонка хроматографическая – стеклянная трубка с внутренним диаметром 7 мм, длиной 200 мм

Штатив для хроматографических колонок

Сито с диаметром отверстий 0,16 мм

Воронка лабораторная по ГОСТ 25336

Эксикатор с силикагелем или обезвоженным хлористым кальцием по ГОСТ 25336

Колбы конические с шлифованной пробкой по ГОСТ 25336

Стеклянные палочки длиной (12 – 15) см

Шпатель

Фарфоровая чашка по ГОСТ 9147 или кварцевая чашка по ГОСТ 19908

Бутили из стекла вместимостью 1,0 дм³ для отбора и хранения проб

4.4 Реактивы и материалы

Четырёххлористый углерод, х.ч по ГОСТ 20288 или для экстракции из водных сред, х.ч. по ТУ 2631-027-44493179

Оксид алюминия для хроматографии по ТУ 6-09-3916 или ч.д.а. по ГОСТ 8136

Натрий серноокислый безводный, ч. по ГОСТ 4166

Натрий хлористый, ч.д.а. по ГОСТ 4233

Кислота серная, х.ч. по ГОСТ 4204

Кислота азотная, х.ч. по ГОСТ 4461

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709

Стекловолокно или стекловата по ГОСТ 10727

Бумага индикаторная универсальная для определения pH по ТУ 6-09-1181

Примечание — Допускается использование другого оборудования, материалов и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

5 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение массовой концентрации НП в питьевых, природных и очищенных сточных водах выполняют ИК-спектрофотометрическим методом.

Метод измерения массовой концентрации НП основан на зависимости интенсивности поглощения С-Н связей в инфракрасной области спектра (2930 ± 70) см⁻¹ от массовой концентрации НП в элюате.

Процедура анализа заключается в извлечении эмульгированных и растворённых нефтяных компонентов из воды экстракцией четырёххлористым углеродом, хроматографическом отделении НП от сопутствующих органических соединений других классов на колонке, заполненной оксидом алюминия.

6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

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

6.2 Электробезопасность при работе с электроустановками соблюдается по ГОСТ 12.1.019.

6.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ не должно превышать допустимых концентраций по ГОСТ 12.1.005.

6.4 Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с квалификацией инженера-химика или техника-химика, имеющего опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и получившего удовлетворительные результаты контрольных измерений.

8 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °C (20 ± 5) ;
- атмосферное давление, кПа (мм рт.ст.) $(84,0 - 106,7) (630 - 800)$;
- относительная влажность воздуха (при $t = 25\text{ °C}$), %, не более 80;
- частота переменного тока, Гц (50 ± 1) ;
- напряжение питания электросети, В (220 ± 22) ;
- окружающая среда невзрывоопасная.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Отбор проб

9.1.1 Отбор проб воды производят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592, ГОСТ Р 51593, ГОСТ 17.1.4.01.

При отборе должен быть исключен захват пленки НП с поверхности воды. Отобранные пробы помещают в стеклянные бутылки, используют полностью и не фильтруют.

Объём отобранной пробы в зависимости от предполагаемого содержания НП в воде должен соответствовать значениям, указанным в таблице 2.

Таблица 2 – Объём проб воды в зависимости от предполагаемого содержания НП

Предполагаемое содержание НП, мг/дм ³	Объём пробы, дм ³
от 0,02 до 1 включ.	(1,00 ± 0,10)
св. 1 до 2 включ.	(0,50 ± 0,05)

9.1.2 Экстракцию НП из воды производят не позднее 3 часов после отбора пробы.

9.1.3 При невозможности проведения экстракции в течение этого срока пробу консервируют добавлением смеси серной кислоты и четырёххлористого углерода из расчёта 1 см³ концентрированной кислоты и (2,0 – 3,0) см³ четырёххлористого углерода на 1 дм³ пробы. При экстракции эти объёмы следует учитывать. Допускается добавление консервантов в пустую ёмкость до отбора пробы. Срок хранения консервированных проб воды – 1 месяц с момента отбора.

9.1.4 При отборе проб составляют сопроводительный документ по утверждённой форме, в котором указывают:

- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилию специалиста, отбирающего пробу, дату.

9.2 Подготовка посуды, реактивов и материалов

9.2.1 Подготовка посуды и измерительной кюветы

При выполнении измерений массовой концентрации НП необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды.

Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированные серную и азотную кислоты. ***Запрещается использовать для мытья все виды синтетических моющих средств.***

Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения НП.

Кювету промыть не менее трёх раз четырёххлористым углеродом, подготовленным по 9.2.2.

Посуду, предназначенную для приготовления растворов, сбора экстракта и элюата, тщательно вымыть, ополоснуть не менее двух раз дистиллированной водой, высушить и затем ополоснуть четырёххлористым углеродом, подготовленным по 9.2.2, объёмом, достаточным для заполнения измерительной кюветы. Для контроля чистоты указанной посуды четырёххлористый углерод, собранный после ополаскивания, заливают в кювету и измеряют массовую концентрацию НП в соответствии с 10.3. Если измеренное значение массовой концентрации НП не превышает $0,6 \text{ мг/дм}^3$, то посуда и кювета пригодны для работы. При превышении указанного значения подготовку посуды и кюветы необходимо повторить.

Категорически запрещается смазывать илффы и краны делительных воронок всеми видами смазок!

9.2.2 Подготовка четырёххлористого углерода

Проверяют чистоту каждой партии четырёххлористого углерода в соответствии с руководством по эксплуатации используемого концентратомера. Если показание не превышает $20,0 \text{ мг/дм}^3$, то четырёххлористый углерод пригоден для работы. В противном случае выполняют очистку четырёххлористого углерода следующим образом.

В делительную воронку экстрактора ЭЛ-1 вместимостью 1 дм^3 помещают $0,4 \text{ дм}^3$ четырёххлористого углерода, добавляют $0,5 \text{ дм}^3$ дистиллированной воды и перемешивают в течение 1 минуты. Слой четырёххлористого углерода сливают в колбу. Процедуру повторяют с новой порцией дистиллированной воды.

К промытому четырёххлористому углероду добавляют около 10 г безводного сульфата натрия и, периодически перемешивая, выдерживают (10 – 15) минут. Обезвоженный четырёххлористый углерод декантируют в

перегонную колбу и перегоняют при температурном интервале от 76 до 78 °С, собирая отдельно первые (50 – 60) см³ (затем отбрасывают), основную фракцию (собственно очищенный четырёххлористый углерод) и оставляя в перегонной колбе около 50 см³ четырёххлористого углерода.

При проведении очистки четырёххлористого углерода в экстракторе ЭЛ-1 руководствуются паспортом на ЭЛ-1.

В случае отсутствия экстрактора ЭЛ-1 допускается проводить очистку в делительной воронке путём встряхивания.

9.2.3 Подготовка оксида алюминия 2-ой степени активности

Оксид алюминия просеивают через сито с диаметром отверстий 0,16 мм и используют фракцию (0,16 – 0,25) мм. Затем оксид алюминия промывают четырёххлористым углеродом, подготовленным по 9.2.2, так, чтобы четырёххлористый углерод закрывал слой оксида алюминия, далее его высушивают на воздухе в вытяжном шкафу, прокаливают в фарфоровой или кварцевой чашке в муфельной печи при температуре (550 – 600) °С в течение 4 часов, охлаждают до (100 – 200) °С в печи, после чего помещают в эксикатор и охлаждают до комнатной температуры.

Если при прокаливании оксид алюминия приобретает жёлтый цвет, то он непригоден для использования. Срок хранения прокалённого оксида алюминия в плотно закрытой таре составляет 1 месяц.

Перед использованием необходимое количество прокалённого оксида алюминия взвешивают, добавляют дистиллированную воду, таким образом, чтобы масса дистиллированной воды составляла 3 % от массы оксида алюминия, плотно закрывают, встряхивают несколько минут и выдерживают в течение суток при комнатной температуре.

9.2.4 Подготовка безводного сульфата натрия

Перед употреблением безводный сульфат натрия высушивают при температуре (105 – 110) °С в течение 8 часов в сушильном шкафу, охлаждают и хранят в эксикаторе. Срок хранения составляет 1 месяц.

9.2.5 Подготовка натрия хлористого

Натрий хлористый прокаливают в фарфоровой или кварцевой чашке в муфельной печи при температуре (550 – 600) °С, затем охлаждают. Прокалённый натрий хлористый хранят в эксикаторе или в колбе с притёртой пробкой. Срок хранения составляет 1 месяц.

9.2.6 Приготовление раствора серной кислоты 1:9

В термостойкой посуде смешивают 9 объёмов дистиллированной воды и 1 объём концентрированной серной кислоты. *Кислоту осторожно приливают к воде.*

9.2.7 Подготовка стекловолокна или стекловаты

Стекловолокну или стекловату выдерживают в разбавленной (1:1) серной или азотной кислоте в течение 12 часов, промывают водопроводной, затем дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу. Перед использованием стекловолокну или стекловату тщательно промывают четырёххлористым углеродом и высушивают при комнатной температуре.

Примечание – Допускается использование ваты медицинской по ГОСТ 5556 (хлопковой, не синтетической!). Перед использованием вату тщательно промывают четырёххлористым углеродом и высушивают при комнатной температуре

9.2.8 Подготовка хроматографической колонки

В нижнюю (оттянутую) часть колонки помещают слой (~ 0,5 см) стекловолокну или стекловаты, подготовленных по 9.2.7. Затем в хроматографическую колонку засыпают 3 г оксида алюминия, подготовленного по 9.2.3, и вновь помещают слой стекловолокну или стекловаты. Пропускают через колонку 10 см³ четырёххлористого углерода. Первую порцию прошедшего через колонку четырёххлористого углерода – элюата (~ 3 см³) отбрасывают. Следующую порцию элюата собирают в чистый стаканчик. Измерительную кювету предварительно ополаскивают небольшим количеством элюата, затем её заполняют и измеряют массовую концентрацию НП в элюате в соответствии с 10.3. Если измеренное значение массовой концентрации НП в элюате не превышает 0,6 мг/дм³, то хроматографическая колонка пригодна для работы. При превышении указанного значения хроматографическую колонку промывают новыми порциями четырёххлористого углерода.

Оксид алюминия используют в хроматографической колонке однократно.

9.2.9 Регенерация четырёххлористого углерода

Сливы четырёххлористого углерода, образующиеся в процессе подготовки прибора к работе, ополаскивания посуды при подготовке и в ходе определения, а также после анализа проб, собирают в склянку для слива²⁾.

При накоплении достаточного количества сливов выполняют очистку растворителя одним из следующих методов:

- в соответствии с МИ «ПЭП «СИБЭКОПРИБОР» № 06-02 «Руководство по проведению адсорбционной очистки отходов четырёххлористого углерода»;

- после осушения сульфатом натрия перегоняют, собирая среднюю фракцию.

Проверяют чистоту получаемого четырёххлористого углерода по 9.2.2 и, в случае необходимости, повторяют очистку.

Если таким образом не удастся достичь нужной степени очистки четырёххлористого углерода, он не пригоден для дальнейшего использования.

9.2.10 Подготовка очищенной дистиллированной воды

Экстрагируют пробу воды из расчёта 20 см^3 четырёххлористого углерода на 1 дм^3 воды.

9.3 Приготовление растворов

9.3.1 Приготовление основного раствора НП массовой концентрации 1000 мг/дм^3

Основной раствор готовят из ГСО 7822-2000 состава раствора НП (углеводородов) в четырёххлористом углероде³⁾ следующим образом.

Ампулу вскрывают, раствор из ампулы аккуратно, без потерь переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 через воронку. Затем

²⁾ Сливы четырёххлористого углерода, содержащие ГСО НП (углеводородов), перегонке не подлежат!

³⁾ Допускается использование ГСО состава раствора НП (углеводородов) в четырёххлористом углероде другого типа (например, ГСО 7248-96) с аналогичными метрологическими характеристиками. В этом случае приготовление основного раствора следует проводить в соответствии с инструкцией по применению данного ГСО.

ампулу тщательно промывают 5 раз четырёххлористым углеродом порциями по 3 см³, сливая в мерную колбу, тщательно обмывая поверхность воронки, доводят объём раствора до метки четырёххлористым углеродом и перемешивают. Раствор допускается хранить в холодильнике при температуре (0 – 5) °С не более 6 месяцев. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 30 минут.

Основной раствор готовят заново в случае смены партии четырёххлористого углерода.

9.3.2 Приготовление рабочего раствора НП массовой концентрации 100 мг/дм³

Рабочий раствор НП в четырёххлористом углероде готовят разбавлением основного раствора НП. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят пипеткой 5,0 см³ основного раствора НП, доводят объём раствора в колбе до метки четырёххлористым углеродом и перемешивают.

Раствор допускается хранить в холодильнике при температуре (0 – 5) °С не более 2 месяцев. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 30 минут.

Массовая концентрация НП в полученном растворе составляет 100 мг/дм³.

Рабочий раствор используют для установки исходных значений (калибровки) в соответствии с 9.4.

9.3.3 Приготовление градуировочных растворов НП

Градуировочные растворы готовят непосредственно перед использованием путём разбавления рабочего раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 см³ вносят пипеткой последовательно 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 см³ рабочего раствора и доводят объёмы растворов в колбах до метки четырёххлористым углеродом. Растворы тщательно перемешивают. Массовая концентрация полученных растворов составляет 2, 5, 10, 20 мг/дм³ соответственно.

Относительная погрешность приготовления растворов не превышает 2 %.

Градуировочные растворы используют для контроля работоспособности концентратомера в области измеряемых значений массовых концентраций НП.

9.3.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал или при смене партий реактивов.

Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 2 образцов из приведенных в 9.3.3). Для каждого образца проводят не менее двух измерений массовой концентрации НП в градуировочных растворах. Первый результат измерений не учитывают.

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

$$|X_i - C| \leq \Delta_{\text{си}}, \quad (1)$$

где X_i – результат контрольного измерения массовой концентрации НП в образце для градуировки, мг/дм³;

C – аттестованное значение массовой концентрации НП в образце для градуировки, мг/дм³;

$\Delta_{\text{си}}$ – предел допускаемой основной абсолютной погрешности измерения в соответствии с руководством по эксплуатации прибора, мг/дм³, рассчитанный по формуле

$$\Delta_{\text{си}} = 0,50 + 0,05 \cdot C. \quad (2)$$

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов, предусмотренных методикой.

9.4 Подготовка и использование концентратомера

Подготовку к работе, установку исходных значений и контроль работоспособности концентратомера серии КН осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации.

Для установки исходных значений (калибровки) используют чистый четырёххлористый углерод и рабочий раствор НП массовой концентрации 100 мг/дм³, приготовленный из четырёххлористого углерода, применяемого при проведении анализа.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Экстракция

Пробу анализируемой воды полностью переносят в делительную воронку соответствующей вместимости, приливают разбавленную (1:9) до $\text{pH} \sim 2$ серную кислоту (контролируют по индикаторной бумаге).

Если проба воды была предварительно законсервирована в соответствии с 9.1.4, серную кислоту не добавляют.

Затем добавляют 40 г хлорида натрия, подготовленного по 9.2.5, на 1 дм³ пробы воды. Ёмкость, в которой находилась проба, тщательно ополаскивают 5 см³ четырёххлористого углерода и выливают растворитель в делительную воронку. Добавляют туда еще 5 см³ четырёххлористого углерода (с учётом консервации общий объём четырёххлористого углерода в делительной воронке должен быть 10 см³).

Выполняют экстракцию с помощью экстрактора ЭЛ-1 не менее 5 минут при скорости вращения мешалки ~ 2500 об./мин. При проведении экстракции необходимо следить, чтобы экстрагент равномерно распределялся во всей толще пробы воды, затем пробу воды отстаивают в течение (10 – 15) минут для расслоения водной и органической фаз.

После расслоения фаз нижний слой (экстракт) сливают в коническую колбу с притёртой пробкой и подвергают обработке по 10.2 или оставляют на хранение. (Срок хранения экстрактов не должен превышать 10 месяцев). После отделения экстракта объём анализируемой пробы воды измеряют мерным цилиндром.

При проведении экстракции с применением экстрактора ЭЛ-1 руководствуются паспортом. При отсутствии экстрактора ЭЛ-1 допускается проводить экстракцию в делительной воронке путем встряхивания пробы воды в течение 10 минут.

10.2 Обработка экстракта

Экстракт сушат безводным сульфатом натрия в течение 10 минут (из расчёта не менее 2 г сульфата натрия на 10 см³ экстракта), добавляя его в стаканчик небольшими порциями при перемешивании содержимого стеклянной палочкой. После завершения процесса осушки экстракт сливают в мерный цилиндр вместимостью (10 – 25) см³.

В подготовленную по 9.2.8 хроматографическую колонку наливают 3 см³ четырёххлористого углерода для смачивания. Как только четырёххлористый углерод впитается в оксид алюминия, пропускают экстракт через хроматографическую колонку. Необходимо следить, чтобы

уровень жидкости не опускался ниже верхнего слоя оксида алюминия. Первые 3 см³ элюата отбрасывают, а оставшуюся часть элюата собирают в колбу с притёртой пробкой.

10.3 Проведение измерений

Проведение измерений осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации концентратомера. Измерительную кювету, подготовленную по 9.2.1, предварительно ополаскивают небольшим количеством элюата, полученным по 10.2, а затем заполняют им кювету. Устанавливают кювету в прибор и измеряют массовую концентрацию НП в элюате, считывая показания прибора.

В случае если массовая концентрация НП превышает верхнюю границу диапазона измерений прибора, то разбавляют элюат четырёххлористым углеродом, подготовленным по 9.2.2. Затем раствор заливают в кювету, которую предварительно ополаскивают этим раствором, устанавливают в прибор и производят измерение.

Примечание – Анализируемый раствор разбавляют не более чем в 20 раз. Разбавление раствора проводят четырёххлористым углеродом, который использовался при анализе.

10.4 Определение НП в холостой пробе

10.4.1 Определение массовой концентрации НП в холостой пробе выполняют одновременно с анализом серии проб. Для этого берут 1,0 дм³ очищенной по 9.2.10 дистиллированной воды и обрабатывают её, как описано в 10.1 – 10.2. Измеряют массовую концентрацию НП в элюате в соответствии с 10.3.

10.4.2 Если измеренное значение массовой концентрации НП в элюате будет отрицательным, то необходимо провести очистку четырёххлористого углерода по 9.2.2. Затем повторить процедуру приготовления растворов в соответствии с 9.3 и провести установку исходных значений (калибровку) в соответствии с 9.4.

10.4.3 Если измеренное значение массовой концентрации НП в холостой пробе превышает 0,02 мг/дм³, то выполняют определение повторно и, в случае необходимости, выявляют и устраняют причину загрязнения холостой пробы.

Анализ холостой пробы проводят также при использовании новой партии реактивов.

Результаты анализа холостой пробы учитывают при расчёте массовой концентрации НП в пробе.

11 ВЫЧИСЛЕНИЕ (ОБРАБОТКА) РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Массовую концентрацию НП X , мг/дм³, в пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = \frac{X_{\text{изм}} \cdot V_{\text{эк}} \cdot K}{V} - X_{\text{хол}}, \quad (3)$$

где $X_{\text{изм}}$ – результат измерения массовой концентрации НП в элюате на концентратометре, мг/дм³;

$V_{\text{эк}}$ – объём четырёххлористого углерода, использованного для проведения экстракции ($V_{\text{эк}} = 10 \text{ см}^3$);

K – коэффициент разбавления, т.е. соотношение объёмов мерной колбы и аликвоты элюата (учитывается при разбавлении по 10.3);

V – объём пробы анализируемой воды, см³.

$X_{\text{хол}}$ – результат измерения массовой концентрации НП в холостой пробе, мг/дм³.

11.2 За результат анализа массовой концентрации НП принимают результат единичного измерения.

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Результат измерений X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде

$$X \pm \Delta, \quad P = 0,95, \quad (4)$$

где X – результат измерений, полученный в соответствии с прописью методики, мг/дм³;

Δ – показатель точности методики, мг/дм³.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X$. Значение δ приведено в таблице 1.

12.2 Допустимо результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде

$$X \pm \Delta_{\text{л}}, \quad P = 0,95 \text{ при условии } \Delta_{\text{л}} < \Delta, \quad (5)$$

где X – результат измерений, полученный в соответствии с прописью методики, мг/дм³;

$\Delta_{\text{л}}$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений, мг/дм³.

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

13 ПРОЦЕДУРЫ
ИЗМЕРЕНИЙ

ОБЕСПЕЧЕНИЯ

ДОСТОВЕРНОСТИ

13.1 Обеспечение достоверности измерений организуют и проводят путём проведения проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, воспроизводимости, оперативного контроля процедуры измерений и контроля стабильности результатов измерений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13.2 Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости

13.2.1 Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, проводят по результатам измерений массовой концентрации НП в образцах для контроля, приготовленных на основе стандартных образцов состава раствора НП.

13.2.2 Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия

$$\frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)/2} \cdot 100\% \leq r, \quad (6)$$

где X_1 и X_2 – результаты измерений массовой концентрации НП, полученные в условиях повторяемости, мг/дм³;

r – предел повторяемости, %. Значения предела повторяемости приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Диапазон измерений, значения предела повторяемости при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости), r , %
от 0,02 до 0,025 включ.	34
св. 0,025 до 0,1 включ.	31
св. 0,1 до 2 включ.	22

13.2.3 Если условие (6) не выполнено, эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (6) необходимо выяснить и исключить причины появления неприемлемых результатов измерений массовой концентрации НП в условиях повторяемости.

13.3 Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной прецизионности

13.3.1 Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной прецизионности, проводят по результатам измерений массовой концентрации НП в образцах для контроля, приготовленных на основе стандартных образцов состава раствора НП.

13.3.2 Расхождение между единичными результатами измерений, полученными в одной лаборатории в разных условиях, не должно превышать предела внутрилабораторной прецизионности

$$\frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)/2} \cdot 100\% \leq R_L, \quad (7)$$

где X_1 и X_2 – результаты измерений массовой концентрации НП, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, мг/дм³;

R_L – предел внутрилабораторной прецизионности, %. Значения предела внутрилабораторной прецизионности приведены в таблице 4.

При выполнении условия (7) приемлемы оба результата измерений.

13.3.3 При невыполнении условия (7) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют и устраняют причины, приводящие к невыполнению условия (7).

Таблица 4 – Диапазон измерений, значения предела внутрилабораторной прецизионности при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел внутрилабораторной прецизионности (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами измерений, полученными в одной лаборатории), R_L , %
от 0,02 до 0,025 включ.	56
св. 0,025 до 0,1 включ.	47
св. 0,1 до 2 включ.	28

13.4 Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости

13.4.1 Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости, проводят по результатам измерений массовой концентрации НП в образцах для контроля, приготовленных на основе стандартных образцов состава раствора НП.

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

$$\frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)/2} \cdot 100\% \leq R, \quad (8)$$

где X_1 и X_2 – результаты измерений массовой концентрации НП, полученные в условиях воспроизводимости, мг/дм³;

R – предел воспроизводимости, %. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , %
от 0,02 до 0,025 включ.	67
св. 0,025 до 0,1 включ.	56
св. 0,1 до 2 включ.	34

При выполнении условия (8) приемлемы оба результата измерений.

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

13.5 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием образцов для контроля

13.5.1 Оперативный контроль процедуры измерений проводят путём сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_K с нормативом контроля точности K .

13.5.2 Результат контрольной процедуры измерений K_K рассчитывают по формуле

$$K_K = |X - C|, \quad (9)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации НП в образце для контроля, мг/дм³;

C – аттестованное значение образца для контроля, мг/дм³.

13.5.3 Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_L, \quad (10)$$

где Δ_L – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, соответствующее аттестованному значению образца для контроля, мг/дм³. Значение характеристики погрешности рассчитывают по формуле

$$\Delta_L = 0,01 \cdot \delta_L \cdot C, \quad (11)$$

где δ_L – относительное значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, %.

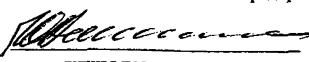
13.5.4 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия

$$K_K \leq K. \quad (12)$$

При невыполнении условия (12) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (12) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

13.5.5 Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в документах лаборатории.

Ключевые слова: питьевая вода, природная вода, очищенная сточная вода, нефтепродукты, углеводороды, массовая концентрация, ИК-спектрофотометрия.

Руководитель разработки: Директор ООО «ПЭП «СИБЭКОПРИБОР»
Должность наименование предприятия-разработчика
 Ю.Г. Василенко
личная подпись инициалы, фамилия

Исполнители: Главный метролог  Г.Н. Орнацкая
должность личная подпись инициалы, фамилия

Соисполнители:

Руководитель разработки: Заведующий лабораторией экологических исследований и хроматографического анализа (ЛЭиХА)
должность

НИОХ им. Ворожцова СО РАН  С.В. Морозов
наименование предприятия-разработчика личная подпись инициалы, фамилия

Исполнители: С.Н.С  Е.И. Черняк
Должность личная подпись инициалы, фамилия

Утверждена Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов
наименование документа об утверждении методики измерений
в питьевых, природных и очищенных сточных водах методом
ИК-спектрофотометрии с применением концентратометров серии КН
ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000 (ФР.1.31.2010.07432) 27.12.2011г.
номер документа дата принятия документа

Количество листов: 23



000714

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)

Государственный научный метрологический институт

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 222.0571/01.00258/2012

Методика измерений измерений массовой концентрации нефтепродуктов в
наименование методики, включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
питьевых, природных и очищенных сточных водах методом ИК-спектрофотометрии
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений
с применением концентратометров серии КН.

предназначенная для измерения состава питьевых, природных и очищенных сточных
область использования
вод.

разработанная ООО "ПЭП "СИБЭКОПРИБОР", 630058, г. Новосибирск, ул. Русская, д. 41,
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику
НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева,
д.9.

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2.4.168-2000 (издание 2012 г.) "Методика измерений
обозначение и наименование документа, содержащего методику, год утверждения, число страниц
массовой концентрации нефтепродуктов в питьевых, природных и очищенных сточных
водах методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратометров серии КН".

2012 г., на 23 листах.

Методика аттестована в соответствии с ФЗ № 102 "Об обеспечении единства измерений"
и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по
теоретических и (или) экспериментальных исследований
разработке методики измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений
нормативно-правовой документ в области обеспечения единства измерений (при наличии) и ГОСТ Р 8.563
соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л.

Зам. директора по научной работе

С.В.Медведевских

Зав. лабораторией

В.И.Панева

Дата выдачи

Рекомендуемый срок пересмотра
методики измерений:



ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству №222.0571/01.00258/2012 об аттестации
регистрационный номер

методики измерений массовой концентрации нефтепродуктов в питьевых, природных и очищенных сточных водах
методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратометров серии КН
на 1 листе

Показатели точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазоны измерений, показатели точности измерений

Диапазоны измерений, мг/дм ³	Показатели прецизионности (относительные значения), %				Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), ±δ. %
	стандартное отклонение повторяемости, σ_r	стандартное отклонение воспроизводимости ¹ , σ_R	предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений, при P=0,95), r	предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при P=0,95), R	
от 0,02 до 0,025 включ.	12	24	34	67	48
св. 0,025 до 0,1 включ.	11	20	31	56	40
св. 0,1 до 2 включ.	8	12	22	34	24

С.н.с. ФГУП «УНИИМ», эксперт метролог



О.Б. Пономарева

Дата выдачи: 29.03.2012г.

Результаты измерений на идентичных образцах исследуемого объекта, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости (R) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это проверено по экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики.