РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

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

Дата введения 2006-04-01

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ "Гидрохимический институт".

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

3 СОГЛАСОВАН с Начальником УМЗА и ГУ "ЦКБ ГМП" Росгидромета

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 27 марта 2006 г.

5 АТТЕСТОВАН ГУ "Гидрохимический институт", свидетельство об аттестации N 77.24-2005 от 29.08.2005.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП за номером РД 52.24.423-2006 от 30.03.2006 г.

Внесен в Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора за номером ФР. 1.31.2006.02520

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

Введение

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

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

Содержание метанола в природных водах нормируется. Предельно-допустимая

концентрация его в водных объектах рыбохозяйственного назначения 0,1 мг/дм³, хозяйственного, питьевого и культурно-бытового водопользования - 3,0 мг/дм³.

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - методика) массовой концентрации метанола в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,10 до 1,50 мг/дм³ фотометрическим методом. При анализе проб воды с массовой концентрацией метанола, превышающей 1,50 мг/дм³, необходимо соответствующее разбавление пробы дистиллированной водой.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, А.3 и А.4

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

при измерении массовой концентрации метанола

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

При выполнении измерений метанола в пробах с массовой концентрацией свыше 1,50 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где Δ - погрешность измерения концентрации метанола в разбавленной пробе; η - степень разбавления.

Предел обнаружения метанола составляет 0,06 мг/дм³.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

4.1.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-2, КФК-3, СФ-46, СФ-56 и др.).

4.1.2 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 29329-92 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

4.1.3 Колбы мерные 2 класса точности, исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью:

50 см³ - 6 шт.

100 см³ - 1 шт.

4.1.4 Пипетки градуированные 2 класса точности, исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью:

1 см³ - 4 шт.

2 см³ - 1 шт.

5 см³ - 2 шт.

10 см³ - 1 шт.

4.1.5 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью:

5 см³ - 2 шт.

10 см³ - 1 шт.

4.1.6 Пробирки градуированные исполнения 2 с взаимозаменяемым конусом 14/23 с притертой стеклянной пробкой по ГОСТ 1770-74 вместимостью

20-25 см³ - 7 шт.

4.1.7 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью:

10 см³ - 2 шт.

25 см³ - 1 шт.

50 см³ - 1 шт.

100 см³ - 1 шт.

250 см³ - 1 шт.

4.1.8 Стаканы, тип В исполнения 1, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью:

50 см³ - 1 шт.

500 см³ - 2 шт.

4.1.9 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

4.1.10 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром:

25-36 мм - 3 шт.

56 мм - 1 шт.

4.1.11 Установки из стекла для отгонки метанола (круглодонные колбы К-1

вместимостью 500 см³ с конусным шлифом 29/32, переходы П-1-29/32-14/23, каплеуловители КО-14/23-60 или КО-14/23-100, холодильники прямые ХПТ, исполнения 1, 2 длиной 250-400 мм) по ГОСТ 25336-82

- 3 шт.

4.1.12 Холодильники обратные ХПТ исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 - 3 шт.

4.1.13 Колбы конические Кн исполнения 2, ТХС со стеклянной или пластиковой пробкой по ГОСТ 25336-82 вместимостью

25-50 см³ - 2 шт.

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

4.1.15 Электроплитки с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

4.1.16 Баня водяная.

4.1.17 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения растворов вместимостью 250 см³ и 500 см³.

4.1.18 Посуда из бесцветного и темного стекла для хранения проб и растворов вместимостью 50, 100 и 500 см³.

4.1.19 Холодильник бытовой.

4.1.20 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

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

4.2 Реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

4.2.1 Метанол (метиловый спирт) по ГОСТ 6995-77, х.ч.

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

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

4.2.4 Натрий сернистокислый безводный (сульфит натрия) по ГОСТ 195-77, ч.д.а.

4.2.5 Серная кислота Н₂SO₄ по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

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

4.2.7 Натрий гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.8 Глицерин по ГОСТ 6259-75, ч.

4.2.8 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации метанола фотометрическим методом основано на окислении его в кислой среде перманганатом калия до формальдегида и последующей реакции формальдегида с хромотроповой кислотой, с которой формальдегид в сильноокислой среде образует окрашенное в пурпурный (фиолетовый) цвет соединение. Максимум оптической плотности полученного соединения наблюдается при 570 нм. Реакция окисления метанола в формальдегид протекает незначительно, так как формальдегид далее может окисляться в муравьиную и угольную кислоты. В связи с этим, для получения воспроизводимых результатов важно строго соблюдать постоянство условий определения.

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

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

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

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

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

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

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 6 месяцев, освоившие методику.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающего воздуха (22 ± 5) °С;

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

влажность воздуха не более 80% при 25 °С;

напряжение в сети (220 ± 10) В;

частота переменного тока в сети питания (50 ± 1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы помещают в стеклянную посуду. Метанол является биохимически неустойчивым соединением, поэтому анализ пробы должен быть проведен не позднее 4 ч с момента отбора пробы. При охлаждении до 3-5 °С допускается хранение проб в течение суток. Более длительное хранение (до 5 сут) возможно при замораживании пробы или при добавлении 2 см³ концентрированной серной кислоты на 1 дм³ воды и охлаждении пробы до температуры менее 10 °С.

Объем отбираемой пробы не менее 0,4 дм³.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор динатриевой соли хромотроповой кислоты, 10%-ный

В колбу вместимостью 25 см³ помещают 1,5 г динатриевой соли хромотроповой кислоты, добавляют 14 см³ дистиллированной воды и растворяют энергичным встряхиванием, полученный раствор фильтруют. Раствор готовят непосредственно перед использованием.

10.1.2 Раствор перманганата калия, 2%-ный

2 г перманганата калия растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Хранят не более 1 мес в темной склянке.

10.1.3 Раствор сульфита натрия, насыщенный

В стакан вместимостью 250 см³ приливают 100 см³ дистиллированной воды и вносят сульфита натрия до насыщения. Если для приготовления раствора используют кристаллогидрат, то воду слегка подогревают. Дают раствору отстояться, при необходимости охлаждают и осторожно сливают раствор над осадком в темную склянку.

Хранят в темной склянке в холодильнике не более 1 мес.

10.1.4 Раствор серной кислоты 1:3

Осторожно при перемешивании добавляют 50 см³ концентрированной серной кислоты к 150 см³ дистиллированной воды в стакане вместимостью 500 см³, затем охлаждают. Раствор устойчив.

10.1.5 Раствор гидроксида натрия, 30%-ный

В 70 см³ дистиллированной воды растворяют 30 г гидроксида натрия. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде.

10.1.6 Раствор нитрата серебра, 10%-ный

В 90 см³ дистиллированной воды растворяют 10 г нитрата серебра. Раствор хранят в темной склянке.

10.1.7 Раствор сульфата меди, 14%-ный

В 86 см³ дистиллированной воды растворяют 14 г сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

10.1.8 Щелочной раствор тартрата меди

В стакан вместимостью 250 см³ приливают 75 см³ дистиллированной воды, добавляют 34,6 г тартрата калия-натрия ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), перемешивают, добавляют 20 г гидроксида натрия и вновь перемешивают до полного растворения. Хранят в полиэтиленовой посуде. Перед использованием две части щелочного раствора тартрата калия-натрия смешивают с одной частью раствора сульфата меди.

10.2 Приготовление градуировочного раствора

Градуировочный раствор с массовой концентрацией метанола 0,0500 мг/см³, аттестованный по процедуре приготовления, готовят из метанола квалификации х.ч. в соответствии с приложением А.

10.3 Установление градуировочной зависимости

Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 50 см³ помещают с помощью градуированной пипетки вместимостью 10 см³ 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 см³ раствора метанола с массовой концентрацией 0,0500 мг/см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Содержание метанола в полученных образцах равно соответственно 0; 0,050; 0,100; 0,150; 0,200; 0,250; 0,300 мг. Отбирают по 5 см³ каждого раствора в градуированные пробирки и далее проводят определение метанола, как указано в 11.1 (исключая процедуру отгонки).

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

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

10.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.4.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз при анализе серии проб воды (или 1 раз в день при анализе большого количества проб).

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

$$|X - C| \leq d, \quad (1)$$

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

C - приписанное значение содержания метанола в образце, мг;

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

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

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

Если условие стабильности не выполняется для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость.

10.4.2 При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями содержания метанола в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

11 Выполнение измерений

11.1 Выполнение измерений при отсутствии мешающих веществ

Отбирают 200 см³ анализируемой воды цилиндром вместимостью 250 см³ и помещают в круглодонную колбу вместимостью 500 см³. В колбу помещают несколько кипяtilьных камешков (кусочки неглазурованного фарфора или фаянса или пористого стекла) и добавляют 10 см³ концентрированной серной кислоты. Устанавливают колбу на

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

Отбирают 5 см^3 отгона, помещают его в градуированную пробирку с притертой пробкой, добавляют 1 см^3 раствора серной кислоты (1:3), $0,5 \text{ см}^3$ раствора перманганата калия, после чего закрывают пробкой, встряхивают 5 раз и оставляют на 10 мин. Параллельно в другую пробирку с притертой пробкой наливают 5 см^3 дистиллированной воды, добавляют те же реактивы, которые добавляли и в пробирку с анализируемой водой и затем по каплям приливают раствор сульфита натрия до обесцвечивания (эта проба является холостым опытом). Столько же раствора сульфита натрия вводят в пробирку с анализируемой водой.

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

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

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

11.2 Выполнение измерений в присутствии формальдегида и фенола

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

Устранение влияния формальдегида проводят предварительным окислением его щелочным раствором нитрата серебра или тартрата меди. Для этого к пробе воды, отобранной в колбу для отгонки, приливают 10 см^3 10%-ного раствора нитрата серебра и 20 см^3 30%-ного раствора гидроксида натрия (или 30 см^3 щелочного раствора тартрата меди и кипятят с обратным холодильником на водно-глицериновой бане (1:1) в течение 25-30 мин. Формальдегид окисляется и далее не мешает определению; одновременно при этом устраняется возможное влияние фенолов при высоком их содержании. Затем отключают нагрев, охлаждают пробу до $30-35 \text{ }^\circ\text{C}$ и фильтруют пробу в другую круглодонную колбу той же вместимости через складчатый бумажный фильтр "белая

лента". Колбу устанавливают на электроплитку и проводят измерение массовой концентрации метанола согласно 11.1. Если при кипячении пробы со щелочным раствором образуется незначительное количество осадка, не мешающее проведению отгонки, допускается исключать процедуру фильтрования.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

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

Массовую концентрацию метанола в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{q \cdot 1000 \cdot 1,2}{V}, \quad (2)$$

где q - содержание метанола в отгоне, найденное по градуировочной зависимости, мг;
1,2 - коэффициент, учитывающий степень отгонки метанола из пробы воды;

V - объем взятой для отгонки воды, см³.

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

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

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (3)$$

где $\pm \Delta$ - границы характеристик погрешности результатов измерения для данной массовой концентрации метанола, мг/дм³ (таблица 1).

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

12.3 Допустимо представлять результат в виде:

$$X \pm \Delta_{\text{п}} \quad (P = 0,95) \text{ при условии } \Delta_{\text{п}} < \Delta, \quad (4)$$

где $\pm \Delta_{\text{п}}$ - границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм³.

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

12.4 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.2.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

13.2.2 Результат контрольной процедуры K_k , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_k = |X' - X - C|, \quad (5)$$

где X' - результат контрольного измерения массовой концентрации метанола в пробе с известной добавкой, мг/дм³;

X - результат измерения массовой концентрации метанола в рабочей пробе мг/дм³;

C - величина добавки, мг/дм³.

13.2.3 Норматив контроля погрешности K , мг/дм³, рассчитывают по формуле

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

где $\Delta_{лX'}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации метанола в пробе с добавкой, мг/дм³;

$\Delta_{лX}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации

метанола в рабочей пробе, мг/дм³.

Примечание - Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{\text{ЛХ}} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{Х}}$ и $\Delta_{\text{ЛХ}} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{Х}}$.

13.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{\text{к}}| \leq K, \quad (7)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R . При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2,77\sigma_R. \quad (8)$$

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

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

Приложение А (обязательное)

Методика

приготовления аттестованных растворов метанола АР1-СН₃ОН, АР2-СН₃ОН, АР3-СН₃ОН для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации метанола фотометрическим методом

А.1 Назначение и область применения

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

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А1.

Таблица А.1 - Метрологические характеристики аттестованных растворов метанола

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1-СН ₃ ОН	АР2-СН ₃ ОН	АР3-СН ₃ ОН
Аттестованное значение массовой концентрации метанола, мг/дм ³	10,00	0,500	0,0500
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации метанола (P = 0,95), мг/дм ³	0,16	0,008	0,0009

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью	100 см ³ - 3 шт.
А.3.2 Пипетка градуированная 2 класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью	2 см ³ - 1 шт.
А.3.3 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью:	5 см ³ - 1 шт.

10 см³ - 1 шт.

А.3.4 Термометр по ГОСТ 29224-91 с диапазоном измерения температур от 0 °С до 50 °С.

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Метанол (метиловый спирт) по ГОСТ 6995-77, х.ч. с массовой долей основного вещества не менее 99,5%, плотность 0,792 г/см³ при температуре 20 °С.

А.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

А.5.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-СН зОН.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ при помощи градуированной пипетки вместимостью 2 см³ приливают 1,26 см³ метанола с температурой (20±1) °С. Объем раствора доводят до метки на колбе очищенной дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию метанола 10,00 мг/см³.

А.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-СН зОН.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ при помощи пипетки с одной меткой вместимостью 5 см³ приливают 5,0 см³ аттестованного раствора АР1-СН зОН. Объем раствора доводят до метки на колбе очищенной дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию метанола 0,500 мг/см³.

А.5.3 Приготовление аттестованного раствора АР3-СН зОН.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ при помощи пипетки с одной меткой вместимостью 10 см³ приливают 10,0 см³ аттестованного раствора АР2-СН зОН. Объем раствора доводят до метки на колбе очищенной дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию метанола 0,0500 мг/см³.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

А.6.1 Аттестованное значение массовой концентрации метанола C_1 , мг/см³, в растворе АР1-СН зОН рассчитывают по формуле

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

где 0,792 - плотность метанола квалификации х.ч. с массовой долей основного вещества не менее 99,5%, г/см³;

V_2 - объем метанола, отбираемый пипеткой, см³;

V_1 - вместимость мерной колбы, см³.

А.6.2 Расчет погрешности Δ_1 , мг/см³, приготовления раствора AP1-СН зОН, производится по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_0}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{A.2})$$

где C_1 - приписанное раствору значение массовой концентрации метанола, мг/см³;

Δ_0 - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества (метанола) в реактиве от приписанного значения, мг/см³;

C_0 - массовая доля основного вещества (метанола) в реактиве, мг/см³;

Δ_{V_1} - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_1 - вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V_2} - предельное значение возможного отклонения объема V_2 от номинального значения, см³;

V_2 - объем метанола, отобранный пипеткой, см³.

А.6.3 Аттестованное значение массовой концентрации метанола C_2 , мг/см³, в растворе AP2-СН зОН рассчитывают по формуле

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

где V_1 - вместимость мерной колбы, см³;

V_3 - объем раствора AP1-СН зОН, отбираемый пипеткой, см³.

А.6.4 Расчет погрешности Δ_2 , мг/см³, приготовления раствора AP2-СН зОН, производится по формуле

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

где C_2 - приписанное раствору AP2-СН зОН значение массовой концентрации метанола,

мг/см³;

ΔV_3 - предельное значение возможного отклонения объема V_3 от номинального значения, см³;

V_3 - объем раствора АР1-СН зОН, отобранный пипеткой, см³.

А.6.5 Аттестованное значение массовой концентрации метанола C_3 , мг/см³, в растворе АР3-СН зОН рассчитывают по формуле

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

где V_1 - вместимость мерной колбы, см³;

V_4 - объем раствора АР2-СН зОН, отбираемый пипеткой, см³.

А.6.6 Расчет погрешности Δ_3 , мг/см³, приготовления раствора АР3-СН зОН, производится по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_4}{V_4}\right)^2}, \quad (\text{A.6})$$

где C_3 - приписанное раствору АР3-СН зОН значение массовой концентрации метанола;

ΔV_4 - предельное значение возможного отклонения объема V_4 от номинального значения, см³;

V_4 - объем раствора АР2-СН зОН, отобранный пипеткой, см³.

А.6.7 Погрешность приготовления аттестованного раствора АР1-СН зОН равна:

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

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР2-СН зОН равна:

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

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР3-СН зОН равна:

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

А.7 Требования безопасности

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

А.8 Требования к квалификации операторов

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

А.9 Требования к маркировке

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

А.10 Условия хранения

А.10.1 Аттестованный раствор АР1-СН з ОН хранят в плотно закрытой посуде в холодильнике в течение 6 месяцев.

А.10.2 Аттестованный раствор АР2-СН з ОН хранят в плотно закрытой посуде в холодильнике в течение месяца.

А.10.3 Аттестованный раствор АР3-СН з ОН хранят в плотно закрытой посуде в холодильнике не более 5 дней.

**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу
окружающей среды
ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ "ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ"**

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

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 222-66-68
E-mail ghi@aanet.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 77.24-2005

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовой концентрации метанола в водах фотометрическим методом с хроматроповой кислотой, разработанная ГУ "Гидрохимический институт" (ГУ ГХИ) и регламентированная РД 52.24.423-2006 аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 с изменениями 2002 г.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований

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

1 Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих ($P = 0,95$)

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

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

Диапазон измеряемых концентраций метанола, X , мг/дм ³	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм ³	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности $P = 0,95$), R , мг/дм ³
От 0,10 до 1,50	$0,03+0,10 \cdot X$	$0,03+0,15 \cdot X$

включ.		
--------	--	--

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрिलाбораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.423-2006.

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

Дата выдачи свидетельства 29 августа 2005 г.

Главный метролог ГУ ГХИ

А.А.Назарова

Электронный текст документа подготовлен ЗАО "Кодекс" и сверен по:
/ Росгидромет. - Ростов-на-Дону: Гидрохимический институт, 2006