
**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)**

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.24.454–
2021**

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НЕФТЯНЫХ
КОМПОНЕНТОВ В ВОДАХ**

**Методика измерений ИК-фотометрическим и люминесцентным
методами с использованием тонкослойной хроматографии**

Ростов-на-Дону
2021

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.А. Андреев, канд. хим. наук (руководитель разработки), И.А. Рязанцева (ответственный исполнитель), В.Е. Котова, канд. хим. наук

3 СОГЛАСОВАН:

- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 09.04.2021;

- с Управлением мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 30.04.2021

4 УТВЕРЖДЁН врио руководителя Росгидромета 30.04.2021.

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 04.06.2021 № 176

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ».

Свидетельство об аттестации методики измерений № 454.RA.RU.311345–2021 от 25.06.2021

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации ФГБУ «НПО «Тайфун» 20.05.2021.

ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА

РД 52.24.454–2021

7 ВЗАМЕН РД 52.24.454–2006 «Массовая концентрация нефтяных компонентов в водах. Методика выполнения измерений ИК-фотометрическим и люминесцентным методами с использованием тонкослойной хроматографии»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2032 год.

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2021

Право тиражирования и реализации принадлежит ФГБУ «ГХИ»

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Требования к показателям точности измерений	2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам	4
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства	4
4.2 Реактивы и материалы	6
5 Метод измерений	7
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды	7
7 Требования к квалификации операторов	8
8 Требования к условиям измерений	8
9 Подготовка к выполнению измерений	8
9.1 Отбор и хранение проб	8
9.2 Приготовление растворов и реактивов	9
9.3 Проверка и очистка посуды	11
9.4 Подготовка хроматографической камеры	11
9.5 Подготовка приборов	12
9.6 Приготовление градуировочных растворов углеводородов для измерений ИК-фотометрическим методом	12
9.7 Приготовление градуировочного раствора углеводородов и смолистых компонентов для выполнения измерений люминесцентным методом	13
9.8 Установление градуировочной зависимости для выполнения измерений массовой концентрации углеводородов ИК- фотометрическим методом	13
9.9 Установление градуировочных зависимостей для выполнения измерений массовой концентрации углеводородов и смолистых компонентов люминесцентным методом	13
9.10 Контроль стабильности градуировочной характеристики	15
10 Выполнение измерений	16
10.1 Холостое измерение	16
10.2 Экстракция	16
10.3 Разделение нефтяных компонентов методом тонкослойной хроматографии и элюирование	17
10.4 Измерение массовых концентраций нефтяных компонентов	18
11 Обработка результатов измерений	19
11.1 Вычисление результатов измерений ИК-фотометрическим методом	19
11.2 Вычисление результатов измерений люминесцентным методом	20
12 Оформление результатов измерений	20

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	21
13.1 Общие положения	21
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости	21
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб	22
13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок	23
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости	24
Приложение А (обязательное) Методика приготовления аттестованных смесей углеводородов АС1-УВ, АС2-УВ, АС3-УВ для установления градуировочной характеристики приборов и контроля точности измерений нефтяных углеводородов ИК-фотометрическим методом	26
Приложение Б (обязательное) Методика приготовления аттестованных смесей углеводородов АС4-УВ, АС5-УВ и смолистых компонентов АС1-СК, АС2-СК, АС3-СК для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений нефтяных компонентов люминесцентным методом	31
Приложение В (справочное) Пример расчёта для приготовления аттестованных смесей смолистых компонентов из препарата, полученного выделением из льяльных вод	38
Библиография	39

Введение

Нефть и нефтепродукты относятся к числу наиболее распространённых в глобальном масштабе и опасных загрязняющих веществ, вызывающих тяжёлые экологические последствия при загрязнении ими водных объектов. В настоящее время компоненты нефтепродуктов занимают первое место из всех загрязняющих веществ по объёмам поступления в окружающую среду.

Основными источниками поступления нефти и нефтепродуктов в водные объекты являются сточные воды предприятий нефтеперерабатывающей, нефтедобывающей, химической, металлургической и других отраслей промышленности. Нефтепродукты часто попадают в объекты окружающей среды в результате аварий при перевозке их водным путём и в результате интенсивного судоходства, а также с хозяйственно-бытовыми сточными водами.

Концентрации нефтепродуктов в поверхностных водах суши изменяются в широких интервалах – от практически полного отсутствия до 1-2 мг/дм³ и более в загрязнённых водах.

Нефть и продукты её переработки представляют собой чрезвычайно сложную, непостоянную и разнообразную смесь компонентов, основными из которых являются углеводороды (алифатические, нафтеновые, ароматические) и окисленные гетероциклические соединения – смолы и асфальтены (далее – смолистые компоненты). Указанные компоненты нефти обладают разными устойчивостью, опасностью для экосистемы и физико-химическими свойствами, определяющими особенности их поведения в водном объекте.

При хроническом загрязнении водных объектов тяжёлыми видами нефти и продуктами её переработки смолистые компоненты могут накапливаться в водной толще и донных отложениях, где их доля в сумме нефтепродуктов становится выше, чем в исходном состоянии (50 % и более). В этом случае корректная оценка уровня нефтяного загрязнения водных объектов может быть получена лишь на основании учёта всех основных компонентов нефти (углеводородов, смол и асфальтенов).

Многие компоненты нефти и нефтепродуктов обладают высокой токсичностью, а также проявляют мутагенные и канцерогенные свойства, что губительно сказывается на условиях обитания всего гидробиологического сообщества.

Для воды водных объектов рыбохозяйственного значения предельно допустимая концентрация (ПДК) нефти и нефтепродуктов в растворённом и эмульгированном состоянии составляет 0,05 мг/дм³, для воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования установлены ПДК на нефть многосернистую 0,1 мг/дм³, прочие нефти – 0,3 мг/дм³.

При определении нефтяных углеводородов в незагрязнённых природных водах следует иметь в виду возможность включения в их состав биогенных углеводородов, образующихся в процессе прижизненного и посмертного выделения из растительных и животных водных организмов.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ВОДАХ Методика измерений ИК-фотометрическим и люминесцентным методами с использованием тонкослойной хроматографии

Дата введения – 2022–01–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации углеводородов в диапазоне от 0,05 до 1,00 мг/дм³ и смолистых компонентов в диапазоне от 0,010 до 0,300 мг/дм³ в пробах природных и очищенных сточных вод ИК-фотометрическим и люминесцентным методами.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы нормативные ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. 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 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 61–75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

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

ГОСТ 4166–76 Реактивы. Натрий серноокислый. Технические условия

ГОСТ 4204–77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 5955–75 Реактивы. Бензол. Технические условия

ГОСТ 8136–85 Оксид алюминия активный. Технические условия

ГОСТ 9147–80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые.

Технические условия

ГОСТ 12433–83 Изооктаны эталонные. Технические условия

ГОСТ 12525–85 Цетан эталонный. Технические условия

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

ГОСТ 20015–88 Хлороформ. Технические условия

ГОСТ 20288–74 Углерод четырёххлористый. Технические условия

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

ГОСТ 29169–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

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

ГОСТ OIML R 76-1–2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 52501–2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия

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

ГОСТ Р 58144–2018 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ Р 59024–2020 Вода. Общие требования к отбору проб

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

МИ 2881–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

Примечание – При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных нормативных документов:

- стандартов – в информационной системе общего пользования – на официальном сайте федерального органа исполнительной власти в сфере стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год;

- нормативных документов по метрологии (МИ) – по ежегодно издаваемому «Перечню нормативных документов в области метрологии», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года.

Если ссылочный нормативный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться заменённым (изменённым) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата

измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведённых в таблицах 1, 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений массовой концентрации углеводов, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации углеводов	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)	Показатель правильности (границы систематической погрешности)	Показатель точности (границы абсолютной погрешности)
$X_{ув}$, мг/дм ³	σ_r , мг/дм ³	σ_R , мг/дм ³	$\pm\Delta_c$, мг/дм ³	$\pm\Delta$, мг/дм ³
ИК-фотометрический метод				
От 0,05 до 0,20 включ.	0,01	0,01	0,01	0,03
От 0,20 до 0,60 включ.	$0,01+0,051 \cdot X$	$0,01+0,076 \cdot X$	$0,01+0,069 \cdot X$	$0,01+0,16 \cdot X$
От 0,60 до 1,00	$0,05 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,17 \cdot X$
Люминесцентный метод				
От 0,05 до 1,00 включ.	$0,01+0,10 \cdot X$	$0,01+0,12 \cdot X$	$0,01+0,09 \cdot X$	$0,02+0,25 \cdot X$

Таблица 2 – Диапазон измерений массовой концентрации смолистых компонентов, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации смолистых компонентов	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)	Показатель правильности (границы систематической погрешности)	Показатель точности (границы абсолютной погрешности)
$X_{ск}$, мг/дм ³	σ_r , мг/дм ³	σ_R , мг/дм ³	$\pm\Delta_c$, мг/дм ³	$\pm\Delta$, мг/дм ³
Люминесцентный метод				
От 0,010 до 0,300 включ.	$0,001+0,051 \cdot X$	$0,002+0,077 \cdot X$	$0,001+0,041 \cdot X$	$0,003+0,25 \cdot X$

Предел обнаружения углеводов ИК-фотометрическим методом составляет 0,03 мг/дм³, люминесцентным методом – 0,04 мг/дм³.

Предел обнаружения смолистых компонентов люминесцентным методом составляет 0,005 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 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Флуориметр лабораторный «Квант-5», или флуориметр «Квант-7», или анализатор жидкости типа «Флюорат-02», или аналогичные по характеристикам средства измерений.

4.1.2 ИК-спектрофотометр или ИК-фотометр, обеспечивающий измерения при длине волны 3,42 мкм в кюветах с толщиной поглощающего слоя не менее 40 мм (спектрофотометр инфракрасный ИКС-40 или анализатор содержания нефтепродуктов в воде лабораторный АН-2, или концентратомер КН-2 или аналогичные по характеристикам средства измерений).

4.1.3 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

4.1.4 Весы неавтоматического действия (лабораторные) высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1, действительная цена деления (шкалы) 0,001 г или 0,01 г.

4.1.5 Государственный стандартный образец состава раствора нефтепродуктов (смесь гексадекана, изооктана и бензола) в четыреххлористом углероде (НП-1) ГСО 7424–97 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 3,0 % (далее – ГСО).

4.1.6 Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 1770, вместимостью: 25 см³ – 7 шт., 50 см³ – 4 шт., 100 см³ – 1 шт.

4.1.7 Пипетки градуированные 2-го класса точности, исполнения 1 или 2 по ГОСТ 29227, вместимостью: 1 см³ – 3 шт., 2 см³ – 2 шт., 5 см³ – 5 шт., 10 см³ – 5 шт.

4.1.8 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29169, вместимостью: 1 см³ – 1 шт., 5 см³ – 4 шт.

4.1.9 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770, вместимостью: 25 см³ – 2 шт., 500 см³ – 1 шт., 1000 см³ – 1 шт.

4.1.10 Цилиндр мерный 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 1770, вместимостью 50 см³.

4.1.11 Пробирки градуированные исполнения 2, с взаимозаменяемым конусом 14/23, с притёртыми стеклянными пробками по ГОСТ 1770, вместимостью 10 см³ – 10 шт., 15 см³ – 1 шт., 20 см³ – 1 шт., 25 см³ – 1 шт.

4.1.12 Пробирка коническая исполнения 1 по ГОСТ 1770.

4.1.13 Колбы конические типа Кн исполнения 1 со взаимозаменяемыми конусами 14/23, 29/32, из стекла группы ТС, с

притёртыми стеклянными пробками по ГОСТ 25336, вместимостью: 50 см³ – 6 шт., 250 см³ – 1 шт.

4.1.14 Стаканы типа Н исполнения 1 или 2, из стекла группы ТХС по ГОСТ 25336, вместимостью: 5 или 10 см³ – 6 шт., 50 см³ – 6 шт.

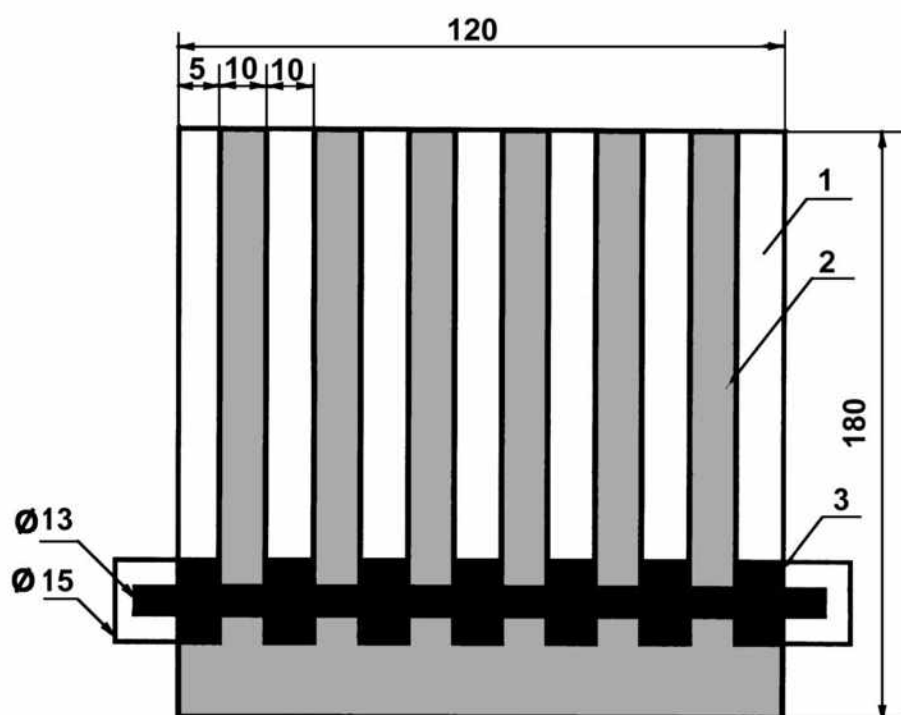
4.1.15 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336.

4.1.16 Воронки делительные типа ВД исполнения 1 или 3, из стекла группы ХС по ГОСТ 25336, вместимостью: 500 см³ – 4 шт., 1000 см³ – 4 шт.

4.1.17 Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336, диаметром 25 или 36 мм – 10 шт.

4.1.18 Облучатель хроматографический УФС-254/365 по [1].

4.1.19 Приспособление для нанесения незакреплённого тонкого слоя оксида алюминия поз. 2, включающее валик поз. 3 (рисунок 1).



1 – стеклянная пластинка (4.1.21); 2 – тонкий слой оксида алюминия;
3 – валик (пластиковый или металлический)

Рисунок 1 – Приспособление для нанесения тонкого слоя оксида алюминия

4.1.20 Камера для хроматографирования или сосуда из стекла прямоугольной формы с размерами стенок: длина от 210 до 240 мм, ширина от 190 до 210 мм, высота стенок от 60 до 100 мм, с притёртой крышкой.

4.1.21 Пластинки стеклянные длиной 180 мм, шириной 120 мм – 5 шт.

4.1.22 Пипетки Пастера по [2] – 6 шт.

4.1.23 Стеклянные палочки длиной от 12 до 15 см – 6 шт.

4.1.24 Чашка выпарительная номер 5 по ГОСТ 9147 – 2 шт.

4.1.25 Установка для перегонки растворителей из стекла группы ТС (круглодонная колба типа К исполнения 1, с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см³, дефлегматор длиной не менее 350 мм, с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1, с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ исполнения 1, с взаимозаменяемыми конусами 14/23, длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ, с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336, термометр лабораторный ТЛ-50 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23 длиной нижней части термометра 60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С по [3].

4.1.26 Флаконы стеклянные с притёртыми пробками для хранения растворов и экстрактов вместимостью 50 см³ и 100 см³.

4.1.27 Посуда стеклянная с притёртыми или пластиковыми пробками, обёрнутыми алюминиевой фольгой и двойным слоем тефлоновой плёнки (в том числе из тёмного стекла) для отбора проб и хранения растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5; 1 дм³.

4.1.28 Эксикатор исполнения 2 по ГОСТ 25336, диаметром корпуса 140 мм или 190 мм.

4.1.29 Круглодонная колба типа К исполнения 1, с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см³ или колба коническая типа Кн исполнения 2, из стекла группы ТС, вместимостью 1000 см³ по ГОСТ 25336.

4.1.30 Сито с диаметром отверстий 0,1 мм.

4.1.31 Скальпель.

4.1.32 Шпатель металлический.

4.1.33 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.34 Электропечь лабораторная SNOL 8,2/1100 или высокотемпературная (муфельная) печь любого типа, обеспечивающая температуру (400±10) °С.

4.1.35 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

4.1.36 Холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в т. ч. импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведённых в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 н-Гексадекан (далее – гексадекан) по ГОСТ 12525, ч.; изооктан по ГОСТ 12433, х.ч.; бензол по ГОСТ 5955, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Углерод четырёххлористый по ГОСТ 20288, х.ч.

4.2.3 Хлороформ по ГОСТ 20015, очищенный.

4.2.4 н-Гексан (далее – гексан) по [4], х.ч.

4.2.5 Натрий сернокислый, безводный (натрия сульфат) по ГОСТ 4166, ч.

4.2.6 Оксид алюминия для хроматографии по [5] или оксид алюминия активный по ГОСТ 8136, ч.д.а.

4.2.7 Кислота уксусная, ледяная по ГОСТ 61, ч.д.а.

4.2.8 Кислота серная по ГОСТ 4204, ч.д.а.

4.2.9 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по [6].

4.2.10 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

Примечание – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в т. ч. импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2. Конкретные наименования реактивов и материалов выбирают в зависимости от реализуемого в лаборатории варианта измерений.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовых концентраций нефтяных компонентов ИК-фотометрическим и люминесцентным методами основано на извлечении их из воды экстракцией четырёххлористым углеродом или хлороформом, концентрировании и хроматографическом разделении экстракта в тонком слое оксида алюминия подвижной фазой, состоящей из смеси растворителей (гексан, четырёххлористый углерод и уксусная кислота). Компоненты нефтепродуктов элюируют из соответствующих зон оксида алюминия на пластинке и далее в элюатах измеряют содержание углеводородов по интенсивности поглощения С-Н связей метиленовых ($-\text{CH}_2-$) и метильных ($-\text{CH}_3$) групп в инфракрасной области спектра ($\lambda = 2930 \text{ см}^{-1}$ или $3,42 \text{ мкм}$), смолистые компоненты – по интенсивности люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 480 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{люм}} = 520 \text{ нм}$).

При повышенном содержании в воде тяжёлых ароматических соединений предусмотрено выполнение измерений массовой концентрации углеводородов по интенсивности люминесценции элюатов ($\lambda_{\text{возб}} = 390 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{люм}} = 480 \text{ нм}$).

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовых концентраций нефтяных компонентов 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 и 4-му 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 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим или средним профессиональным образованием, имеющих стаж работы в лаборатории не менее 1 года и освоивших методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С 22 ± 5 ;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.).....от 84,0 до 106,7
(от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более 80;
- напряжение в сети, В 220 ± 22 ;
- частота переменного тока в сети питания, Гц 50 ± 1 .

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 59024. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 59024. При отборе должен быть исключён захват поверхностной плёнки воды. Отобранные пробы, не фильтруя, помещают в стеклянную посуду, которая закрывается притёртыми стеклянными или пластиковыми пробками, обернутыми алюминиевой фольгой и двойным слоем тонкой тефлоновой плёнки. Использование резиновых пробок или контакт отобранной пробы воды непосредственно с пластиком не допускается. Пробу для определения нефтяных компонентов помещают в отдельную посуду и используют полностью (без отбора аликвот из неё).

9.1.2 Объём отобранной пробы зависит от концентрации нефтепродуктов в воде и должен составлять не менее $0,5 \text{ дм}^3$ для проб очищенных сточных вод и не менее 1 дм^3 проб природных вод. Допускается отбирать другой объём (бóльший или меньший) аликвоты пробы воды в зависимости от степени её загрязнённости. В случае, когда неизвестна концентрация нефтяных компонентов в воде загрязнённого водного объекта, рекомендуется отбирать дополнительную пробу воды объёмом $0,1 \text{ дм}^3$. В случае, когда известно о высоких концентрациях нефтяных компонентов в воде, допускается отбирать только $0,1 \text{ дм}^3$ пробы воды.

9.1.3 Экстракция пробы должна быть выполнена в течение 1 сут после отбора. Если это невозможно, пробы консервируют, добавляя 5 см³ четырёххлористого углерода или 10 см³ хлороформа на 1 дм³ пробы воды. Хранят законсервированные пробы в холодильнике не более 20 сут, экстракты в плотно закрытой посуде – не более 1 мес.

9.2 Приготовление растворов и реактивов

9.2.1 Оксид алюминия

Оксид алюминия просеивают через сито и используют фракцию, прошедшую через сито. Просеянный оксид алюминия прокаливают в фарфоровой чашке слоем не более 3 см в муфельной печи при температуре (600±10) °С в течение 4 ч. Хранят в колбе с притёртой пробкой, помещённой в эксикатор, не более 1 мес.

9.2.2 Углерод четырёххлористый

9.2.2.1 Проверяют чистоту каждой партии четырёххлористого углерода, выполняя измерение концентрации соединений, поглощающих в ИК-области или люминесцирующих в УФ-свете. Четырёххлористый углерод помещают в кювету используемого прибора (в соответствии с 4.1.1 или 4.1.2) и измеряют концентрацию этих соединений в соответствии с инструкциями по эксплуатации прибора. Измеренная концентрация не должна превышать 0,002 мг/см³.

9.2.2.2 Если измеренная концентрация превышает 0,002 мг/см³, выполняют очистку четырёххлористого углерода следующим образом. В делительную воронку вместимостью 1 дм³ помещают 400 см³ четырёххлористого углерода, добавляют 500 см³ дистиллированной воды и встряхивают в течение 3 мин. Слой четырёххлористого углерода сливают в колбу. Процедуру повторяют с новой порцией дистиллированной воды. К промытому четырёххлористому углероду добавляют при перемешивании безводный сульфат натрия, подготовленный в соответствии с 9.2.5, для осушки растворителя, встряхивают и оставляют на 10 мин. Обезвоженный четырёххлористый углерод декантируют в перегонную колбу и перегоняют в установке по 4.1.25, отбирая фракцию с температурой кипения от 76,5 °С до 77,0 °С. Хранят в склянке из тёмного стекла с притёртой пробкой до превышения значения холостого опыта по 10.1.3.

9.2.3 Хлороформ

9.2.3.1 Проверяют чистоту каждой партии хлороформа, выполняя измерение концентрации соединений, люминесцирующих в УФ-свете, в соответствии с 10.1. Измеренная концентрация этих соединений не должна превышать 0,002 мг/см³.

9.2.3.2 Если концентрация этих соединений превышает $0,002 \text{ мг/см}^3$, выполняют перегонку хлороформа в установке по 4.1.25, отбирая фракцию с температурой кипения от $61,0^\circ\text{C}$ до $62,0^\circ\text{C}$. Хранят в склянке из тёмного стекла и в тёмном месте не более 1 мес.

9.2.4 Гексан

Проверяют каждую партию гексана, выполняя измерение концентрации соединений, люминесцирующих в УФ-свете, в соответствии с 10.1. При недостаточной чистоте (концентрация люминесцирующих соединений более $0,003 \text{ мг/см}^3$) гексан перегоняют в установке по 4.1.25, отбирая фракцию с температурой кипения от $68,5^\circ\text{C}$ до $69,0^\circ\text{C}$.

Примечание – Если при повторной проверке полученного гексана по-прежнему концентрация люминесцирующих соединений более $0,003 \text{ мг/см}^3$, гексан пропускают через колонку с оксидом алюминия.

9.2.5 Сульфат натрия (безводный)

Прокаливают сульфат натрия в фарфоровой чашке слоем не более 3 см в муфельной печи при температуре $(400 \pm 10)^\circ\text{C}$ не менее 8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в склянке с притёртой пробкой не более 3 мес. Хранят в эксикаторе не более 1 мес.

9.2.6 Дистиллированная вода, очищенная четырёххлористым углеродом

Помещают в делительную воронку вместимостью 1 дм^3 примерно 900 см^3 дистиллированной воды, добавляют 20 см^3 четырёххлористого углерода и проводят экстракцию в течение 3 мин интенсивным встряхиванием.

Допускается для экстрагирования использовать аппарат для встряхивания с орбитальным типом движения и скоростью вращения до 200 об/мин или верхнеприводные перемешивающие устройства с турбинными перемешивающими элементами и скоростью вращения до 1500 об/мин в соответствии с руководством по эксплуатации. При применении таких перемешивающих устройств следует увеличить время экстрагирования до 20 мин.

После экстрагирования делительную воронку оставляют в штативе до полного расслоения смеси не менее чем на 15 мин. После разделения фаз четырёххлористый углерод сливают и отбрасывают в специальную ёмкость для слива, а дистиллированную воду выливают в чистую склянку с пластиковой пробкой и вкладышем из тефлоновой плёнки. Используют в течение дня.

Примечание – Допускается проводить обработку дистиллированной воды с использованием систем получения воды для лабораторного анализа степени чистоты 1 или 2 по ГОСТ Р 52501 с использованием УФ-облучения любого типа в соответствии с инструкцией по их эксплуатации.

9.3 Проверка и очистка посуды

9.3.1 Промытую водопроводной водой посуду омывают небольшим количеством концентрированной серной кислоты, стараясь покрыть всю внутреннюю поверхность делительных воронок, стаканов, колб, пробирок, пипеток. Краны и шлифы делительных воронок должны быть особо тщательно обработаны концентрированной серной кислотой. После выдерживания обработанной посуды не менее 15 мин, её многократно (не менее 10 раз) промывают водопроводной водой и не менее 3 раз ополаскивают дистиллированной водой. Перед использованием посуда для измерений рекомендуется выдерживать в сушильном шкафу не менее 2 ч.

9.3.2 Для холостого опыта целесообразно использовать индивидуальный набор посуды, который не применяют при анализе воды. Чистую посуду хранят в закрытом виде.

9.3.3 Для проверки чистоты посуды с целью установления отсутствия поглощающих в ИК-области или люминесцирующих примесей, её ополаскивают небольшими объёмами четырёххлористого углерода или хлороформа (от 5 до 10 см³) и измеряют ИК-поглощение (в соответствии с 9.2.2.1) или люминесценцию смыва (в соответствии с инструкциями по эксплуатации). Концентрация люминесцирующих или поглощающих в ИК-области примесей при определении углеводов должна быть менее 0,002 мг/см³, а смолистых компонентов – 0,002 мг/см³.

9.4 Подготовка хроматографической камеры

9.4.1 На сухую чистую стеклянную пластинку поз. 1 насыпают достаточное количество оксида алюминия и с помощью специального приспособления, валика, поз. 3, проводят 6 полос шириной 10 мм и длиной не менее 120 мм (см. рисунок 1). Размеры пластины и число полос оксида алюминия могут отличаться, но ширина и длина полос должны быть сохранены. Толщина слоя оксида алюминия должна составлять около 1 мм. Избыток оксида алюминия между полосами и по краям пластинки счищают скальпелем и используют для подготовки другой пластинки. Чистоту целесообразно проверить по 9.3.3.

9.4.2 В качестве подвижной фазы используют смесь, для приготовления которой в мерный цилиндр с притёртой пробкой вместимостью 50 см³ помещают 35 см³ гексана, 15 см³ четырёххлористого углерода, 1 см³ ледяной уксусной кислоты и перемешивают. Смесь готовят перед использованием.

9.4.3 Подвижную фазу объёмом от 25 до 35 см³ наливают в хроматографическую камеру не менее чем за 5 мин до начала хроматографирования и оставляют для насыщения камеры парами подвижной фазы.

9.5 Подготовка приборов

Подготовку ИК-фотометра и флуориметра к работе, проверку их работоспособности и настройку необходимых параметров при необходимости осуществляют в соответствии с инструкциями по эксплуатации.

9.6 Приготовление градуировочных растворов углеводородов для измерений ИК-фотометрическим методом

9.6.1 Градуировочный раствор углеводородов для выполнения измерений ИК-фотометрическим методом готовят из ГСО с массовой концентрацией смеси углеводородов 50,0 мг/см³.

Вскрывают ампулу и переносят её содержимое в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 1,0 см³ образца с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 1 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Доводят объём раствора до метки на колбе четырёххлористым углеродом и перемешивают. Массовая концентрация углеводородов в градуировочном растворе № 1 составляет 1,00 мг/см³.

Если массовая концентрация смеси углеводородов в ГСО не равна точно 50,0 мг/см³, рассчитывают массовую концентрацию смеси углеводородов в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца.

Градуировочный раствор № 1 хранят в плотно закрытой стеклянной посуде не более 6 мес в холодильнике.

9.6.2 Для приготовления градуировочного раствора № 2 отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см³ градуировочного раствора № 1, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³. Доводят объём раствора до метки на колбе четырёххлористым углеродом и перемешивают. Массовая концентрация углеводородов в градуировочном растворе № 2 составляет 0,100 мг/см³.

Градуировочный раствор № 2 хранят в плотно закрытой стеклянной посуде не более 6 мес в холодильнике.

9.6.3 При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор смеси углеводородов (гексадекана, изооктана и бензола). Методика приготовления аттестованной смеси приведена в приложении А.

9.7 Приготовление градуировочного раствора углеводородов и смолистых компонентов для выполнения измерений люминесцентным методом

Градуировочные растворы готовят на основе аттестованной смеси компонентов нефтепродуктов, приготовление которой приведено в приложении Б.

9.8 Установление градуировочной зависимости для выполнения измерений массовой концентрации углеводородов ИК-фотометрическим методом

Для приготовления градуировочных образцов градуированными пипетками вместимостью 5 см³ и 10 см³ отбирают 1,25; 2,5; 5,0; 10; 15 см³ градуировочного раствора № 2 и переносят в мерные колбы вместимостью 25 см³. Доводят объём в колбах до метки четырёххлористым углеродом и перемешивают. В качестве последнего градуировочного образца используют градуировочный раствор № 2. Массовая концентрация углеводородов в полученных образцах составляет 0,005; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,100 мг/см³.

Установление градуировочной зависимости (градуировку средства измерений) осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации применяемого ИК-фотометра с использованием одного или нескольких градуировочных образцов, приготовление которых описано выше.

Установление градуировочной зависимости проводят при замене средства измерений либо при использовании новой партии четырёххлористого углерода, но не реже двух раз в год.

9.9 Установление градуировочных зависимостей для выполнения измерений массовой концентрации углеводородов и смолистых компонентов люминесцентным методом

9.9.1 Для приготовления градуировочных образцов углеводородов градуированными пипетками вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ отбирают 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 см³ аттестованной смеси АС5-УВ (в соответствии с Б.4.2) и переносят в градуированные пробирки вместимостью 10 см³. Доводят объём раствора до 10 см³ четырёххлористым углеродом и перемешивают. В качестве градуировочного образца с максимальной массовой концентрацией используют аттестованную смесь АС5-УВ. Массовая концентрация углеводородов в полученных образцах составляет 0,005; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,100 мг/см³.

9.9.2 Для приготовления градуировочных образцов смолистых компонентов используют аттестованную смесь АСЗ-СК, градуировочный образец № 1 (в соответствии с Б.4.3).

Для приготовления градуировочного образца № 2 градуированной пипеткой вместимостью 10 см^3 отбирают $7,0\text{ см}^3$ градуировочного образца № 1, переносят в градуированную пробирку вместимостью 15 см^3 . Доводят объём раствора до 14 см^3 хлороформом и перемешивают. Массовая концентрация смолистых компонентов в полученном образце составляет $0,0150\text{ мг/см}^3$.

Для приготовления градуировочного образца № 3 градуированной пипеткой вместимостью 10 см^3 отбирают $6,7\text{ см}^3$ градуировочного образца № 2, переносят в градуированную пробирку вместимостью 10 см^3 . Доводят объём раствора до 10 см^3 хлороформом и перемешивают. Массовая концентрация смолистых компонентов в полученном образце составляет $0,0100\text{ мг/см}^3$.

Для приготовления градуировочного образца № 4 градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 отбирают $5,0\text{ см}^3$ градуировочного образца № 3, переносят в градуированную пробирку вместимостью 10 см^3 . Доводят объём раствора до 10 см^3 хлороформом и перемешивают. Массовая концентрация смолистых компонентов в полученном образце составляет $0,0050\text{ мг/см}^3$.

Для приготовления градуировочного образца № 5 градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 отбирают $5,0\text{ см}^3$ градуировочного образца № 4, переносят в градуированную пробирку вместимостью 10 см^3 . Доводят объём раствора до 10 см^3 хлороформом и перемешивают. Массовая концентрация смолистых компонентов в полученном образце составляет $0,0025\text{ мг/см}^3$.

Для приготовления градуировочного образца № 6 градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 отбирают $4,0\text{ см}^3$ градуировочного образца № 5, переносят в градуированную пробирку вместимостью 10 см^3 . Доводят объём раствора до 10 см^3 хлороформом и перемешивают. Массовая концентрация смолистых компонентов в полученном образце составляет $0,0010\text{ мг/см}^3$.

Пример приготовления градуировочных образцов из льяльных вод приведён в приложении В.

9.9.3 Измерения интенсивности люминесценции каждого из приготовленных образцов проводят не менее трёх раз. За результат принимают среднее арифметическое значение для каждого раствора. Градуировочные зависимости интенсивности люминесценции от массовых концентраций углеводородов или смолистых компонентов рассчитывают методом наименьших квадратов.

Установление градуировочных зависимостей выполняется при замене измерительного прибора, но не реже двух раз в год. Новую градуировочную зависимость следует также устанавливать при использовании

другого типа нефтяных компонентов или при известном изменении источника поступления нефтепродуктов в водный объект.

9.10 Контроль стабильности градуировочной характеристики

9.10.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед анализом серии проб. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 9.8 и 9.9 (не менее трёх для каждой градуировочной зависимости).

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующего условия для всех используемых для контроля градуировочных образцов

$$|X_{\Gamma} - C_{\Gamma}| \leq d, \quad (1)$$

где X_{Γ} – результат контрольного измерения массовой концентрации нефтяных компонентов в образце, мг/см³;

C_{Γ} – приписанное образцу значение массовой концентрации нефтяных компонентов, мг/см³;

d – допустимое расхождение между измеренным и приписанным значениями массовой концентрации в образце в соответствии с таблицей 3, мг/см³.

Таблица 3 – Допустимые расхождения между измеренным и приписанным значениями массовой концентрации нефтяных компонентов в градуировочных образцах

Наименование компонента и метода	Массовая концентрация в образцах C_{Γ} , мг/см ³	Допустимое расхождение d , мг/см ³
Углеводороды (ИК-фотометрический метод)	0,005	0,001
	0,010	0,001
	0,020	0,002
	0,040	0,004
	0,060	0,006
	0,100	0,008
Углеводороды (люминесцентный метод)	0,005	0,002
	0,010	0,002
	0,020	0,003
	0,040	0,006
	0,060	0,008
	0,100	0,013
Смолистые компоненты (люминесцентный метод)	0,0010	0,0003
	0,0025	0,0004
	0,0050	0,0006
	0,0100	0,0010
	0,0150	0,0014
	0,0300	0,0025

Если условие стабильности не выполняется для одного из градуировочных образцов, 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.

9.10.2 При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации нефтепродуктов в градуировочных 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.

10 Выполнение измерений

10.1 Холостое измерение

10.1.1 Измерение массовой концентрации нефтяных компонентов в холостой пробе выполняют одновременно с анализом серии проб. Для этого берут от 0,5 до 1,0 дм³ очищенной дистиллированной воды и обрабатывают её в соответствии с 10.2-10.4. Разделение холостой сконцентрированной пробы методом тонкослойной хроматографии в соответствии с 10.3 выполняется отдельно от экстрактов проб реальных объектов.

10.1.2 Рассчитывают значение массовых концентраций нефтяных компонентов, полученных в ходе холостого измерения, и если оно не превышает значение предела обнаружения, вычитают из измеренной массовой концентрации нефтяных компонентов в анализируемой пробе воды.

10.1.3 В случае получения значений массовых концентраций нефтяных компонентов при холостом определении, превышающих минимально определяемую концентрацию углеводородов и смолистых компонентов, повторно проверяют чистоту используемых реактивов, материалов, посуды и, в случае необходимости, находят и устраняют причину загрязнения.

10.2 Экстракция

Пробу воды из транспортной склянки целиком переносят в делительную воронку соответствующей вместимости (не допускается отбор аликвоты пробы из склянки!). В склянку приливают

четырёххлористый углерод или хлороформ с таким расчётом, чтобы его суммарный объём вместе с использованным для консервации пробы растворителем составил от 10 до 15 см³.

Тщательно ополаскивают соответствующим растворителем стенки склянки, в которой находилась проба, промывные порции растворителя также переносят в делительную воронку. Закрывают делительную воронку пробкой, встряхивают и несколько раз выпускают избыточные пары растворителя, открывая кран или пробку. Экстрагирование осуществляют энергичным встряхиванием в течение 3 мин. После экстрагирования делительную воронку оставляют в штативе до полного расслоения смеси не менее чем на 15 мин. После расслоения фаз нижний слой (экстракт) сливают в колбу с притёртой пробкой вместимостью 50 см³. Оставшуюся в делительной воронке пробу воды повторно экстрагируют с объёмом от 10 до 15 см³ четырёххлористого углерода или хлороформа. Экстракты объединяют и подвергают обработке, как описано в 10.3, или оставляют на хранение в тёмном месте. После отделения экстракта измеряют объём пробы воды в воронке мерным цилиндром. Значение объёма используют для вычисления результатов по формулам (2) и (3).

10.3 Разделение нефтяных компонентов методом тонкослойной хроматографии и элюирование

10.3.1 Экстракт обезвоживают, добавляя в колбу сульфат натрия небольшими порциями при перемешивании содержимого стеклянной палочкой или встряхиванием (допускается осушение экстракта проводить в стакане вместимостью 50 см³). Добавление сульфата натрия прекращают после полного разрушения эмульсии. Ополаскивают колбу после хранения не менее трёх раз небольшими порциями четырёххлористого углерода или хлороформа (суммарный объём растворителя не должен превышать 5 см³), которые присоединяют к основному экстракту.

10.3.2 Обезвоженный экстракт переносят в стакан вместимостью 50 см³, трижды ополаскивают стенки колбы (или стакана) с сульфатом натрия небольшими порциями четырёххлористого углерода или хлороформа (суммарный объём растворителя не должен превышать 5 см³), которые присоединяют к основному экстракту.

Обезвоженный экстракт оставляют в вытяжном шкафу при комнатной температуре для упаривания. После уменьшения объёма экстракта примерно до 2 см³ количественно переносят его в стаканчик вместимостью 5 или 10 см³, оmyвая стенки 0,5 см³ четырёххлористого углерода или хлороформа, и оставляют до полного упаривания. Остаток количественно растворяют в 0,2 см³ хлороформа или четырёххлористого углерода, оmyвая стенки стаканчика.

10.3.3 Полученный в соответствии с 10.3.2 экстракт с помощью капилляра малыми порциями (от 0,01 до 0,02 см³) полностью наносят на полосу с оксидом алюминия на расстоянии от 6 до 7 мм от края хроматографической пластинки в виде пятна диаметром не более 2 мм. Пластику помещают в хроматографическую камеру под углом приблизительно от 20° до 30°.

10.3.4 После подъёма фронта подвижной фазы до верхнего края оксида алюминия (обычно не более 5 мин), пластинку вынимают и, после испарения растворителя (не более 10 мин), облучают ультрафиолетовым светом (не более 10 с). Отмечают скальпелем хроматографические зоны углеводородов ($R_f = 0,8-1,0$), смол ($R_f = 0,4-0,5$) и асфальтенов ($R_f = 0$), люминесцирующие соответственно голубым, жёлтым и коричневым цветами.

10.3.5 Отмеченные участки оксида алюминия с помощью скальпеля счищают в воронки с бумажными фильтрами. Смолистые компоненты (смолы и асфальтены) счищают в одну воронку. С помощью градуированной пипетки вместимостью 5 см³ элюируют углеводороды с оксида алюминия небольшими порциями (от 1 до 2 см³) четырёххлористого углерода в градуированные пробирки с притёртыми пробками вместимостью 10 см³. Аналогичным образом элюируют хлороформом смолистые компоненты. Окончательные объёмы элюатов $V_{\text{э}}$ углеводородов и смолистых компонентов доводят в пробирках соответствующими растворителями до 10 см³.

10.4 Измерение массовых концентраций нефтяных компонентов

10.4.1 Для измерения массовой концентрации углеводородов ИК-фотометрическим методом помещают элюат углеводородов в кювету ИК-фотометра и производят измерение в соответствии с инструкцией по эксплуатации конкретного прибора.

Если оптическая плотность элюата и соответственно массовая концентрация углеводородов в нём выходит за пределы диапазона, в котором проводилась градуировка, аликвоту элюата $V_{\text{аэ}}$ разбавляют четырёххлористым углеродом не более чем в 10 раз и повторяют измерение. Разбавление элюатов следует проводить таким образом, чтобы кратность разбавления $\eta = \frac{V_{\text{э}}}{V_{\text{аэ}}}$ обеспечивала массовую концентрацию углеводородов в элюате в пределах от 0,050 до 0,100 мг/см³.

10.4.2 Для измерения массовой концентрации углеводородов люминесцентным методом измеряют интенсивность люминесценции элюатов с помощью флуориметра. При использовании средства измерений типа «Квант» устанавливают светофильтры: в канал возбуждения – УФС6 + НС7, в канал регистрации – СС15 + ЖС12. При использовании средства

измерений типа «Флюорат-02» устанавливают следующие светофильтры: в канале возбуждения – № 13, в канале регистрации – № 15.

Для измерения массовой концентрации смолистых компонентов измеряют интенсивность люминесценции элюатов с помощью флуориметра. При использовании средства измерений типа «Квант» в канале возбуждения устанавливают светофильтры – СС15 + ЖС12, в канале регистрации – СЗС8 + ЖС18. При использовании средства измерений типа «Флюорат-02» устанавливают следующие светофильтры: в канале возбуждения – № 15, в канале регистрации – № 14.

Если измеренное значение интенсивности люминесценции превышает значение интенсивности люминесценции, соответствующее максимальной массовой концентрации градуировочной зависимости, аликвоту элюата углеводородов разбавляют четырёххлористым углеродом, смолистых компонентов – хлороформом не более чем в 10 раз и повторяют измерение. Разбавление элюатов следует проводить таким образом, чтобы кратность разбавления $\eta = \frac{V_{\text{э}}}{V_{\text{аэ}}}$ обеспечивала

массовую концентрацию углеводородов в элюате в пределах от 0,050 до 0,100 мг/см³, а смолистых компонентов – от 0,0150 до 0,0300 мг/см³.

Если на хроматографической пластинке при облучении УФ-светом по 10.3.4 зоны углеводородов и смолистых компонентов интенсивно флуоресцируют, а их измеренная концентрация получается низкой, следует проверить возможность гашения люминесценции из-за слишком высокой концентрации углеводородов и смолистых компонентов. Для этого следует разбавить элюат в 2-5 раз аналогично приготовлению градуировочных растворов по Б.5 и снова провести измерение. Если при этом концентрация углеводородов и смолистых компонентов уменьшается соответственно степени разбавления, то за окончательный результат принимают значение первого (предыдущего) измерения. При увеличении концентрации или уменьшении, но не кратно степени разбавления, проводят разбавление элюата и повторное измерение до тех пор, пока уменьшение концентрации углеводородов и смолистых компонентов при очередном разбавлении будет соответствовать степени разбавления. За результат при этом принимают концентрацию углеводородов и смолистых компонентов, полученную при предпоследнем разбавлении.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Вычисление результатов измерений ИК-фотометрическим методом

Массовую концентрацию углеводородов в анализируемой пробе воды $X_{\text{ув}}$, мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X_{\text{ув}} = \frac{C_{\text{ув}} \cdot V_{\text{э}}}{V} \cdot \eta, \quad (2)$$

где $C_{\text{ув}}$ – массовая концентрация углеводородов в элюате, вычисленная по показаниям прибора или градуировочной зависимости, мг/см³ (если значения получены в виде «2 мг/дм³», то для расчёта по данной формуле следует применять «0,002 мг/см³», то есть уменьшенный 1000-кратно результат);

$V_{\text{э}}$ – объём элюата по 10.3;

η – степень разбавления элюата, если разбавление не проводили по 10.4, то $\eta = 1$.

V – объём пробы воды, дм³.

11.2 Вычисление результатов измерений люминесцентным методом

При выполнении измерений массовой концентрации углеводородов в анализируемой пробе воды люминесцентным методом $X_{\text{ув}}$, мг/дм³, рассчитывают по формуле (2).

При выполнении измерений массовой концентрации смолистых компонентов в анализируемой пробе воды люминесцентным методом $X_{\text{ск}}$, мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X_{\text{ск}} = \frac{C_{\text{ск}} \cdot V_{\text{э}}}{V} \cdot \eta, \quad (3)$$

где $C_{\text{ск}}$ – массовая концентрация смолистых компонентов в элюатах, вычисленная по градуировочной зависимости, мг/см³.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерения углеводородов в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X_{\text{ув}} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, \quad (4)$$

где $\pm \Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации углеводородов в соответствии с таблицей 1, мг/дм³.

12.2 Результат измерения смолистых компонентов в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X_{\text{ск}} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, \quad (5)$$

где $\pm \Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации смолистых компонентов в соответствии с таблицей 2, мг/дм³.

Абсолютные погрешности результатов измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Наименьшие разряды числовых значений результатов измерений принимают такими же, как и наименьшие разряды числовых значений абсолютных погрешностей результатов измерений.

12.3 Допустимо представлять результат в виде

$$X_{\text{УВ}} \pm \Delta_{\text{л}}, \text{ мг/дм}^3 \text{ или } X_{\text{СК}} \pm \Delta_{\text{л}}, \text{ мг/дм}^3 (P=0,95) \\ \text{при условии } \Delta_{\text{л}} < \Delta, \quad (6)$$

где $\pm \Delta_{\text{л}}$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм^3 .

12.4 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведённым 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 повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности).

13.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части. Одну из проб маркируют как контрольную. Выполняют процедуру измерений в соответствии с разделом 10.

13.2.2 Результат контрольной процедуры r_k , мг/дм³, для углеводородов или смолистых компонентов рассчитывают по формуле

$$r_k = |X_1 - X_2|, \quad (7)$$

где X_1 , X_2 – результаты контрольных измерений массовой концентрации углеводородов или смолистых компонентов, мг/дм³.

13.2.3 Предел повторяемости r_n , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_n = 2,77 \sigma_r, \quad (8)$$

где σ_r – показатель повторяемости для массовой концентрации углеводородов или смолистых компонентов, равной $(X_1 + X_2)/2$, мг/дм³ (в соответствии с таблицами 1, 2).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r_n. \quad (9)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (9) выполняют ещё два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля, равным $3,6 \cdot \sigma_r$. В случае превышения предела повторяемости поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 (раздел 5).

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

13.3.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб применяют, если в рабочей пробе массовая концентрация углеводородов превышает 0,050 мг/дм³, смолистых компонентов – 0,0150 мг/дм³. В противном случае используют метод добавок, приведённый в 13.4.

13.3.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путём сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_k для углеводородов или смолистых компонентов с нормативом контроля K .

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

$$K_k = X'' + (\eta - 1) \cdot X' - X - C_d, \quad (10)$$

где X'' – результат контрольного измерения массовой концентрации углеводородов или смолистых компонентов в пробе, разбавленной в η раз, с известной добавкой, мг/дм³;

X' – результат контрольного измерения массовой концентрации углеводородов или смолистых компонентов в пробе, разбавленной в η раз, мг/дм³;

X – результат измерения массовой концентрации углеводородов или смолистых компонентов в рабочей пробе, мг/дм³;

C_d – концентрация добавки, мг/дм³.

13.3.4 Норматив контроля K , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{\text{лх}}^2 + (\eta - 1)^2 \cdot \Delta_{\text{лх}}^2 + \Delta_{\text{лх}}^2}, \quad (11)$$

где $\Delta_{\text{лх}}''$ ($\Delta_{\text{лх}}'$, $\Delta_{\text{лх}}$) – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовые концентрации углеводородов или смолистых компонентов в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мг/дм³.

Примечание – Допустимо для расчёта норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчётным путём по формулам $\Delta_{\text{лх}}'' = 0,84 \cdot \Delta_{\text{лх}}''$, $\Delta_{\text{лх}}' = 0,84 \cdot \Delta_{\text{лх}}'$ и $\Delta_{\text{лх}} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{лх}}$, где $\Delta_{\text{лх}}''$ ($\Delta_{\text{лх}}'$, $\Delta_{\text{лх}}$) – приписанные методике значения абсолютной погрешности результатов измерений, соответствующие массовой концентрации углеводородов или смолистых компонентов в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мг/дм³.

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (12)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (12) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (12) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.4.1 Для реализации контрольной процедуры в две чистые склянки (проверка на чистоту в соответствии с 9.3) наливают от 0,8 до 1,0 дм³ анализируемой воды. В одну из склянок вводят добавку градуировочного раствора нефтяных компонентов. Одновременно выполняют измерение массовой концентрации нефтяных компонентов в обеих склянках согласно разделу 10.

13.4.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путём сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_{K_1} с нормативом контроля K_1 .

13.4.3 Результат контрольной процедуры K_{K_1} , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_{K_1} = X''' - X - C_d, \quad (13)$$

где X''' – результат контрольного измерения массовой концентрации углеводородов или смолистых компонентов в пробе с известной добавкой, мг/дм³.

13.4.4 Норматив контроля погрешности K_1 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_1 = \sqrt{(\Delta_{LX'''})^2 + (\Delta_{LX})^2}, \quad (14)$$

где $\Delta_{LX'''}$, (Δ_{LX}) – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации углеводородов или смолистых компонентов в пробе с добавкой (рабочей пробе), мг/дм³.

Примечание – Допустимо для расчёта норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчётным путём по формулам $\Delta_{LX'''} = 0,84 \cdot \Delta_{X'''}$ и $\Delta_{LX} = 0,84 \cdot \Delta_X$, где $\Delta_{X'''}$, Δ_X – приписанные методике значения абсолютной погрешности, соответствующие массовым концентрациям углеводородов или смолистых компонентов в пробе с добавкой и рабочей пробе, соответственно, мг/дм³.

13.4.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{K_1}| \leq K_1, \quad (15)$$

процедуру признают удовлетворительной.

13.4.6 При невыполнении условия (15) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (15) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 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

$$R = 2,77 \cdot \sigma_R, \quad (16)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости в соответствии с таблицами 1, 2, мг/дм³ или ммоль/дм³.

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 (раздел 5) или МИ 2881.

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

Приложение А (обязательное)

Методика приготовления аттестованных смесей углеводородов АС1-УВ, АС2-УВ, АС3-УВ для установления градуировочной характеристики приборов и контроля точности измерений нефтяных углеводородов ИК-фотометрическим методом

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных смесей углеводородов, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовых концентраций нефтяных углеводородов ИК-фотометрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных смесей приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 – Метрологические характеристики аттестованных смесей углеводородов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованной смеси		
	АС1-УВ	АС2-УВ	АС3-УВ
Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов, мг/см ³	10,0	1,00	0,100
Границы погрешности аттестованного значения концентрации углеводородов ($P=0,95$), мг/см ³	±0,3	±0,03	±0,003

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

А.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 1770, вместимостью: 50 см³ – 2 шт., 100 см³ – 1 шт.

А.3.3 Пипетки градуированные 2-го класса точности, исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227, вместимостью: 1 см³ – 1 шт., 2 см³ – 2 шт., 10 см³ – 1 шт.

А.3.4 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29169, вместимостью: 5 см³ – 2 шт.

А.3.5 Пробирка градуированная исполнения 2, с взаимозаменяемым конусом 14/23, с притёртой стеклянной пробкой по ГОСТ 1770, вместимостью 10 см³.

А.3.6 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336.

- А.3.7 Воронка лабораторная типа В по ГОСТ 25336, диаметром 36 мм.
- А.3.8 Шпатель.
- А.3.9 Стеклянная палочка.
- А.3.10 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.
- А.3.11 Углерод четырёххлористый по ГОСТ 20288, х.ч.
- А.3.12 Изоктан по ГОСТ 12433, х.ч.
- А.3.13 н-Гексадекан (далее – гексадекан) по ГОСТ 12525, ч.
- А.3.14 Бензол по ГОСТ 5955, х.ч.

А.4 Процедура приготовления аттестованных смесей углеводородов

А.4.1 Приготовление аттестованной смеси АС1-УВ

Отбирают $1,36\text{ см}^3$ изоктана, $1,20\text{ см}^3$ гексадекана с помощью чистых сухих градуированных пипеток вместимостью 2 см^3 и $0,70\text{ см}^3$ бензола градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 в пробирку с притёртой пробкой вместимостью 10 см^3 и тщательно перемешивают. На весах специального класса точности взвешивают в бюксе с крышкой с точностью до четвёртого знака после запятой $1,0000\text{ г}$ полученной смеси углеводородов. Приливают в бюкс от 7 до 10 см^3 четырёххлористого углерода. Перемешивают тонкой стеклянной палочкой и переносят полученный раствор осторожно по палочке через воронку в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , ополаскивают бюкс дважды по 5 см^3 четырёххлористого углерода, переносят его в ту же колбу и доводят объём раствора до метки на колбе четырёххлористым углеродом и перемешивают.

Полученной смеси приписывают массовую концентрацию углеводородов равную $10,0\text{ мг/см}^3$.

При отборе навески смеси изоктана, гексадекана и бензола, отличной от $1,0000\text{ г}$, концентрации и погрешности аттестованных растворов рассчитывают по А.5.

А.4.2 Приготовление аттестованной смеси АС2-УВ

Отбирают $5,0\text{ см}^3$ раствора АС1-УВ пипеткой с одной меткой вместимостью $5,0\text{ см}^3$ и помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , доводят объём раствора до метки на колбе четырёххлористым углеродом и перемешивают.

Полученной смеси приписывают массовую концентрацию углеводородов $1,00\text{ мг/см}^3$.

А.4.3 Приготовление аттестованной смеси АС3-УВ

Отбирают пипеткой с одной отметкой $5,0\text{ см}^3$ раствора АР2-УВ, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , доводят объём раствора до метки на колбе четырёххлористым углеродом и перемешивают.

Полученной смеси приписывают массовую концентрацию углеводородов $0,100\text{ мг/см}^3$.

А.5 Расчёт метрологических характеристик аттестованных смесей

А.5.1 Расчёт метрологических характеристик аттестованной смеси АС1-УВ

А.5.1.1 Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС1-УВ $C_{AC1-УВ}$, мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_{AC1-УВ} = \frac{m}{V_2} \cdot 1000, \quad (A.1)$$

где m – масса навески углеводородов, г;
 V_2 – вместимость мерной колбы, см³.

А.5.1.2 Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС1-УВ $\Delta_{AC1-УВ}$, мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_{AC1-УВ} = C_{AC1-УВ} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu_{и}}}{\mu_{и}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\mu_{г}}}{\mu_{г}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\mu_{б}}}{\mu_{б}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{и}}{V_{и}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{б}}{V_{б}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{г}}{V_{г}}\right)^2}, \quad (A.2)$$

где $\Delta_{\mu_{и}}$ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве (изоктан) от приписанного значения $\mu_{и}$, %;

$\mu_{и}$ – массовая доля изооктана, приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;

$\Delta_{\mu_{г}}$ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве (гексадекан) от приписанного значения μ , %;

$\mu_{г}$ – массовая доля гексадекана, приписанная реактиву квалификации «ч.», %;

$\Delta_{\mu_{б}}$ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве (бензол) от приписанного значения μ , %;

$\mu_{б}$ – массовая доля бензола, приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;

Δm – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

ΔV_2 – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

$\Delta V_{и}$ – предельное значение возможного отклонения объёма изооктана, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³;

$V_{и}$ – объём изооктана, отбираемый пипеткой, см³;

$\Delta V_{б}$ – предельное значение возможного отклонения объёма бензола, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³;

$V_{б}$ – объём бензола, отбираемый пипеткой, см³;

$\Delta V_{г}$ – предельное значение возможного отклонения объёма гексадекана, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³;

$V_{г}$ – объём гексадекана, отбираемый пипеткой, см³.

А.5.1.3 Погрешность установления массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС1-УВ равна

$$\Delta_{AC1-UB} = 10,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{99,9}\right)^2 + \left(\frac{2}{98}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{99,8}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{1,0000}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{1,36}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{1,20}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{0,70}\right)^2} = 0,3 \text{ мг/см}^3.$$

А.5.2 Расчёт метрологических характеристик аттестованной смеси АС2-УВ

А.5.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС2-УВ C_{AC2-UB} , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_{AC2-UB} = \frac{C_{AC1-UB} \cdot V_3}{V_4}, \quad (A.3)$$

где V_3 – объём раствора АС1-УВ, отбираемый пипеткой, см³;

V_4 – вместимость мерной колбы, см³.

А.5.2.2 Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС2-УВ Δ_{AC2-UB} , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_{AC2-UB} = C_{AC2-UB} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{AC1-UB}}{C_{AC1-UB}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V3}}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V4}}{V_4}\right)^2}, \quad (A.4)$$

где Δ_{V3} – предельное значение возможного отклонения объёма, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³;

Δ_{V4} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

А.5.2.3 Погрешность установления массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС2-УВ равна

$$\Delta_{AC2-UB} = 1,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,3}{10,0}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,03 \text{ мг/см}^3.$$

А.5.3 Расчёт метрологических характеристик аттестованной смеси АС3-УВ

А.5.3.1 Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС3-УВ C_{AC3-UB} , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_{AC3-UB} = \frac{C_{AC2-UB} \cdot V_3}{V_4}. \quad (A.5)$$

А.5.3.2 Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации углеводов в аттестованной смеси АС3-УВ $\Delta_{\text{АС3-УВ}}$, мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_{\text{АС3-УВ}} = C_{\text{АС3-УВ}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\text{АС3-УВ}}}{C_{\text{АС3-УВ}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_3}}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_4}}{V_4}\right)^2}, \quad (\text{А.6})$$

А.5.3.3 Погрешность установления массовой концентрации углеводов в аттестованной смеси АС3-УВ равна

$$\Delta_{\text{АС3-УВ}} = 0,100 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,03}{1,00}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,003 \text{ мг/см}^3.$$

А.6 Требования безопасности

При приготовлении аттестованных смесей необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с вредными веществами в химических лабораториях.

По степени воздействия на организм человека вредные вещества, используемые при выполнении измерений относятся ко 2-му классу опасности. Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005. Приготовление растворов следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

А.7 Требования к квалификации операторов

Аттестованные смеси может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

А.8 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными смесями должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованной смеси, массовой концентрации углеводов, погрешности её установления и даты приготовления.

А.9 Условия хранения

Аттестованную смесь АС1-УВ хранят не более 6 мес в стеклянной ёмкости с притёртой пробкой в холодильнике.

Аттестованную смесь АС2-УВ хранят не более 3 мес в стеклянной ёмкости с притёртой пробкой в холодильнике.

Аттестованную смесь АС3-УВ хранят не более 1 мес в стеклянной ёмкости с притёртой пробкой в холодильнике.

Приложение Б (обязательное)

Методика приготовления аттестованных смесей углеводородов АС4-УВ, АС5-УВ и смолистых компонентов АС1-СК, АС2-СК, АС3-СК для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений нефтяных компонентов люминесцентным методом

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных смесей углеводородов и смолистых компонентов, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации углеводородов и смолистых компонентов в природных и очищенных сточных водах люминесцентным методом с использованием тонкослойной хроматографии.

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных смесей приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1 – Метрологические характеристики аттестованных смесей углеводородов и смолистых компонентов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованной смеси				
	АС4-УВ	АС5-УВ	АС1-СК	АС2-СК	АС3-СК
Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов и смолистых компонентов, мг/см ³	1,00	0,100	1,00	0,100	0,030
Границы погрешности аттестованного значения концентрации углеводородов и смолистых компонентов, мг/см ³ ($P=0,95$)	±0,10	±0,010	±0,10	±0,010	±0,003

Б.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Б.3.1 Флуориметр лабораторный «Квант-5», или флуориметр «Квант-7», или анализатор жидкости типа «Флюорат-02», или аналогичные по характеристикам средства измерений.

Б.3.2 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

Б.3.3 Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 1770, вместимостью: 25 см³ – 2 шт.

Б.3.4 Пипетки градуированные 2-го класса точности, исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227, вместимостью: 1 см³ – 1 шт., 5 см³ – 4 шт.

Б.3.5 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770, вместимостью: 25 см³ – 2 шт., 1000 см³ – 1 шт.

Б.3.6 Цилиндр мерный 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 1770, вместимостью 50 см³.

Б.3.7 Пробирки градуированные исполнения 2, с взаимозаменяемым конусом 14/23, с притёртыми стеклянными пробками по ГОСТ 1770, вместимостью 10 см³ – 10 шт., 15 см³ – 1 шт., 20 см³ – 1 шт., 25 см³ – 1 шт.

Б.3.8 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336 – 2 шт.

Б.3.9 Стаканы типа Н исполнения 2, из стекла группы ТХС по ГОСТ 25336, вместимостью: 5 или 10 см³ – 2 шт., 50 см³ – 2 шт.

Б.3.10 Колбы конические типа Кн исполнения 1 со взаимозаменяемым конусами 14/23, 29/32, из стекла группы ТС, с притёртыми стеклянными пробками по ГОСТ 25336, вместимостью 50 см³ – 2 шт.

Б.3.11 Воронки делительные типа ВД исполнения 1 или 3, из стекла группы ХС по ГОСТ 25336, вместимостью 1000 см³ – 2 шт.

Б.3.12 Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336, диаметром 25 или 36 мм – 2 шт.

Б.3.13 Пластинки стеклянные длиной 18 см, шириной 12 см – 2 шт.

Б.3.14 Пипетки Пастера по [2] – 2 шт.

Б.3.15 Шпатель.

Б.3.16 Облучатель хроматографический УФС-254/365 по [1].

Б.3.17 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Б.3.18 Углерод четырёххлористый по ГОСТ 20288, х.ч.

Б.3.19 Хлороформ по ГОСТ 20015, очищенный.

Б.3.20 н-Гексан (далее – гексан) по [4], х.ч.

Б.3.21 Натрий сернокислый, безводный (натрия сульфат) по ГОСТ 4166, ч.

Б.3.22 Оксид алюминия для хроматографии по [5] или оксид алюминия активный по ГОСТ 8136, ч.д.а.

Б.3.23 Кислота уксусная, ледяная по ГОСТ 61, ч.д.а.

Б.3.24 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по [6].

Б.4 Процедура приготовления аттестованных смесей углеводов и смолистых компонентов

Б.4.1 Приготовление аттестованных смесей углеводов АС4-УВ и смолистых компонентов АС1-СК

Б.4.1.1 Аттестованные смеси углеводов и смолистых компонентов готовят из препарата, полученного выделением их из льяльных или сточных вод или же из нефтепродуктов, в отношении которых известен источник поступления и которые преобладают в загрязнении данного водного объекта.

Б.4.1.2 Выделение из льяльных и сточных вод осуществляют следующим образом. В делительную воронку вместимостью 1 дм³ помещают от 700 до 800 см³ льяльной (сточной) воды и выполняют процедуры в соответствии с 10.2 и 10.3.1-10.3.4. Для экстракции используют порции растворителя по 25 см³.

Б.4.1.3 После проведения хроматографического разделения и выделения зоны углеводов, её счищают скальпелем в воронку с бумажным фильтром и элюируют в стакан вместимостью 50 см³ с помощью 20 см³ четырёххлористого углерода (порциями по 2 см³). Элюат упаривают при комнатной температуре до объёма от 1 до 2 см³.

Зоны смол и асфальтенов объединяют и счищают скальпелем в одну воронку с бумажным фильтром и элюируют 20 см³ хлороформа таким же образом, как и углеводороды. Элюат упаривают при комнатной температуре в стаканах вместимостью 50 см³ до объёма от 1 до 2 см³.

На весах специального класса точности взвешивают бюкс или стакан вместимостью от 5 до 10 см³, массу которого записывают. Переносят сконцентрированный элюат в предварительно взвешенный стакан.

Б.4.1.4 Аналогичным образом, минуя стадию экстракции, проводят выделение углеводов, смол и асфальтенов из нефтей или нефтепродуктов, являющихся вероятным источником загрязнения водного объекта. Для этого не менее 25 мг нефти растворяют в 0,4 см³ хлороформа, наносят полученный раствор сплошной полосой на две пластинки с оксидом алюминия и хроматографируют в соответствии с 10.3.1-10.3.4. Одни и те же зоны с обеих пластинок объединяют и поступают в соответствии с Б.4.1.3.

Б.4.1.5 Концентраты во взвешенных стаканах упаривают при комнатной температуре до постоянной массы (разница между последовательными взвешиваниями – не более 0,2 мг), которую записывают. Рассчитывают по разнице массу полученных навесок нефтяных компонентов. Значения полученных навесок должны быть не менее 10 мг. Если навеска не достигает 10 мг, то следует повторить процедуру по Б.4.1.1-Б.4.1.4 и поместить вновь полученный концентрат в тот же стаканчик. Массовая доля углеводов и смолистых компонентов в полученном препарате составляет не менее 98 %.

Б.4.1.6 Навеску углеводов растворяют в четырёххлористом углероде объёмом от 7 до 8 см³, смолистых компонентов – в таком же количестве хлороформа. Смеси количественно переносят в градуированные пробирки с притёртыми пробками подходящей вместимости, ополаскивая стаканчик соответствующим растворителем не менее 3 раз, и переносят смесь после ополаскивания в ту же пробирку. Доводят объём смеси в пробирке до такого значения, при котором массовая концентрация компонента будет равна 1 мг/см³. Конкретное значение объёма растворителя в кубических сантиметрах должно быть равно массе навески углеводов или смолистых компонентов в миллиграммах для получения массовой концентрации 1 мг/см³. Например, при растворении навески массой 10,0 мг в 10,0 см³ полученным смесям углеводов АС4-УВ и смолистых компонентов АС1-СК приписывают массовую концентрацию 1,00 мг/см³. Аттестованное значение массовой концентрации рассчитывают по формуле Б.1.

Б.4.2 Приготовление аттестованных смесей углеводов АС5-УВ и смолистых компонентов АС2-СК

Отбирают 2,5 см³ смеси АС4-УВ или АС1-СК градуированной пипеткой вместимостью 5,0 см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 25 см³,

доводят объём раствора до метки четырёххлористым углеродом или хлороформом, соответственно. Раствор перемешивают.

Полученным смесям углеводородов АС5-УВ, смолистых компонентов АС2-СК приписывают массовую концентрацию 0,100 мг/см³.

Б.4.3 Приготовление аттестованной смеси смолистых компонентов АС3-СК

Для приготовления смеси АС3-СК используемой в дальнейшем для установления градуировочной характеристики и контроля точности измерений смолистых компонентов отбирают 4,5 см³ аттестованной смеси 0,100 мг/см³ градуированной пипеткой вместимостью 5 см³ в градуированную пробирку вместимостью 15 см³, доводят объём раствора до 10 см³ хлороформом и перемешивают.

Полученной смеси приписывают массовую концентрацию смолистых компонентов 0,03 мг/см³.

Б.5 Приготовление градуировочного раствора

При высокой концентрации люминесцирующих соединений может наблюдаться явление, называемое концентрационное «тушение» или «гашение» люминесценции. В этих случаях измеряемая интенсивность люминесценции имеет гораздо более низкое значение, чем должно быть при имеющейся концентрации люминесцирующих веществ.

Для проверки возможного наличия тушения люминесценции в полученных смесях АС5-УВ и АС3-СК измеряют на флуориметре интенсивность их люминесценции. Затем отбирают 2 или 5 см³ указанных смесей, разбавляют до 10 см³, и снова проводят измерение люминесценции. Если она увеличивается или остаётся такой же, в этом случае проводят следующее разбавление аналогичным образом и вновь измеряют интенсивность люминесценции. При уменьшении интенсивности люминесценции согласно кратности разбавления, в качестве градуировочного раствора принимают именно этот раствор. Массовую концентрацию углеводородов или смолистых компонентов в этом растворе рассчитывают в соответствии с проведёнными разбавлениями.

Если пропорциональное изменение интенсивности люминесценции получается при разбавлении исходных смесей АС5-УВ и АС3-СК, то в качестве градуировочных растворов используют их.

Б.6 Расчёт погрешности приготовления аттестованных смесей

Б.6.1 Расчёт погрешности приготовления аттестованных смесей углеводородов АС4-УВ и смолистых компонентов АС1-СК

Б.6.1.1 Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов и смолистых компонентов в аттестованных смесях АС4-УВ и АС1-СК $C_{см1}$, мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_{\text{см}_1} = \frac{m_1}{V_5}, \quad (\text{Б.1})$$

где m_1 – масса навески углеводородов и смолистых компонентов, мг;

V_5 – объём растворителя, используемого для приготовления раствора, см³.

Б.6.1.2 Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовых концентраций углеводородов и смолистых компонентов в аттестованных смесях АС4-УВ и АС1-СК $\Delta_{\text{см}_1}$, мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_{\text{см}_1} = C_{\text{см}_1} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{m_1}}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_5}}{V_5}\right)^2}, \quad (\text{Б.2})$$

где Δ_{μ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества от приписанного значения;

μ – массовая доля углеводородов или смолистых компонентов в полученном препарате (принята равной 98 %);

Δ_{m_1} – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_{V_5} – предельное значение возможного отклонения объёма от номинального значения, см³.

Б.6.1.3 Погрешность установления массовых концентраций углеводородов и смолистых компонентов в аттестованных смесях АС4-УВ и АС1-СК равна

$$\Delta_{\text{см}_1} = 1,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{98}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{0,010}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{10}\right)^2} = 0,10 \text{ мг/см}^3.$$

Б.6.2 Расчёт погрешности приготовления аттестованных смесей углеводородов АС5-УВ и смолистых компонентов АС2-СК

Б.6.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов и смолистых компонентов в аттестованных смесях АС5-УВ и АС2-СК $C_{\text{см}_2}$, мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_{\text{см}_2} = \frac{C_{\text{см}_1} \cdot V_6}{V_7}, \quad (\text{Б.3})$$

где V_6 – объём смеси АС4-УВ и АС1-СК, отбираемый пипеткой, см³;

V_7 – вместимость мерной колбы, см³.

Б.6.2.2 Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовых концентраций углеводородов и смолистых компонентов в аттестованных смесях АС5-УВ и АС2-СК $\Delta_{\text{см}2}$, мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_{\text{см}2} = C_{\text{см}2} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\text{см}1}}{C_{\text{см}1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V6}}{V_6}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V7}}{V_7}\right)^2}, \quad (\text{Б.4})$$

где Δ_{V6} – предельное значение возможного отклонения объёма, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³;

Δ_{V7} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Б.6.2.3 Погрешность установления массовых концентраций углеводородов и смолистых компонентов в аттестованных смесях АС5-УВ и АС2-СК равна

$$\Delta_{\text{см}2} = 0,100 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,10}{1,00}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{2,5}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,010 \text{ мг/см}^3.$$

Б.6.3 Расчёт погрешности приготовления аттестованной смеси смолистых компонентов АС3-СК

Б.6.3.1 Аттестованное значение массовой концентрации смолистых компонентов в аттестованной смеси АС3-СК $C_{\text{см}3}$, мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_{\text{см}3} = \frac{C_{\text{см}2} \cdot V_8}{V_5}, \quad (\text{Б.5})$$

где V_8 – объём смеси АС2-СК, отбираемый пипеткой, см³.

Б.6.3.2 Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации смолистых компонентов в аттестованной смеси АС3-СК $\Delta_{\text{см}3}$, мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_{\text{см}3} = C_{\text{см}3} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\text{см}2}}{C_{\text{см}2}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V6}}{V_8}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V5}}{V_5}\right)^2}. \quad (\text{Б.6})$$

Б.6.3.3 Погрешность установления массовой концентрации смолистых компонентов в аттестованной смеси АС3-СК равна

$$\Delta_{\text{см}3} = 0,030 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,010}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{4,5}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{15}\right)^2} = 0,003 \text{ мг/см}^3.$$

Б.7 Требования безопасности

При приготовлении аттестованных смесей необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с вредными веществами в химических лабораториях.

По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при приготовлении аттестованных смесей, относятся к 2, 3, 4-му классам опасности. Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005. Приготовление смесей следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

Б.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованные смеси может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием и стажем работы в лаборатории не менее года, прошедшие специальную подготовку по методам хроматографического разделения веществ.

Б.9 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными смесями должна быть наклеены этикетки с указанием шифра смеси, массовой концентрации углеводородов и смолистых компонентов, погрешности ее установления и даты приготовления.

Б.10 Условия хранения

Аттестованные смеси АС4-УВ и АС1-СК хранят не более 6 мес в стеклянной склянке с притёртой стеклянной пробкой в холодильнике.

Аттестованные смеси АС5-УВ и АС2-СК хранят не более 3 мес в стеклянной склянке с притёртой стеклянной пробкой в холодильнике.

Аттестованную смесь АС3-СК хранят не более 1 сут в стеклянной склянке с притёртой стеклянной пробкой в холодильнике.

Приложение В (справочное)

Пример расчёта для приготовления аттестованных смесей смолистых компонентов из препарата, полученного выделением из льяльных вод

При экстракции льяльных вод и выделении фракции смолистых компонентов в соответствии с Б.4.1.2, Б.4.1.3 и Б.4.1.5 были получены следующие значения: масса пустого стакана – 29,6607 г, масса стакана с навеской смолистых компонентов – 29,6794 г, таким образом, масса навески смолистых компонентов составляет 0,0187 г или 18,7 мг.

Далее навеску смолистых компонентов растворяют в хлороформе и переносят в градуированную пробирку вместимостью 20 см³ и доводят объём раствора до 19 см³ в соответствии с Б.4.1.6. Массовая концентрация смолистых компонентов в полученном растворе АС1-СК равна 0,98 мг/см³.

Затем готовят растворы АС2-СК и АС3-СК в соответствии с Б.4.2 и Б.4.3, их массовые концентрации составляет 0,098 мг/см³ и 0,0294 мг/см³ соответственно. Расчёт массовых концентраций проводят по аналогичным формулам, представленным в Б.6.

Отбирают 7,5 см³ смеси АС3-СК градуированной пипеткой вместимостью 10,0 см³, помещают его в градуированную пробирку вместимостью 15 см³, доводят объём раствора до 10 см³ хлороформом. Раствор перемешивают. Массовая концентрация смолистых компонентов в полученном растворе составляет 0,0147 мг/см³.

Градуированной пипеткой вместимостью 10,0 см³ отбирают 8 см³ раствора с массовой концентрацией смолистых компонентов 0,0147 мг/см³, помещают его в градуированную пробирку вместимостью 10 см³, доводят объём раствора до 10 см³ хлороформом. Раствор перемешивают. Массовая концентрация смолистых компонентов в полученном растворе составляет 0,0118 мг/см³.

Градуированной пипеткой вместимостью 5,0 см³ отбирают 5 см³ раствора с массовой концентрацией смолистых компонентов 0,0118 мг/см³, помещают его в градуированную пробирку вместимостью 10 см³, доводят объём раствора до 10 см³ хлороформом. Раствор перемешивают. Массовая концентрация смолистых компонентов в полученном растворе составляет 0,0059 мг/см³.

Градуированной пипеткой вместимостью 5,0 см³ отбирают 5 см³ раствора с массовой концентрацией смолистых компонентов 0,0059 мг/см³, помещают его в градуированную пробирку вместимостью 10 см³, доводят объём раствора до 10 см³ хлороформом. Раствор перемешивают. Массовая концентрация смолистых компонентов в полученном растворе составляет 0,0029 мг/см³.

Градуированной пипеткой вместимостью 5,0 см³ отбирают 4 см³ раствора с массовой концентрацией смолистых компонентов 0,0029 мг/см³, помещают его в градуированную пробирку вместимостью 10 см³, доводят объём раствора до 10 см³ хлороформом. Раствор перемешивают. Массовая концентрация смолистых компонентов в полученном растворе составляет 0,0012 мг/см³.

Библиография

- | | | |
|-----|--|--|
| [1] | Технические условия
ТУ 4215-004-16943778–99 | Облучатель хроматографический
УФС 254/365 |
| [2] | Технические условия
ТУ 25-2054.0028–88 | Пипетки стеклянные с оттянутым кон-
цом (Пастера), ПСК |
| [3] | Технические условия
ТУ 25-2021.007–88 | Термометры лабораторные стеклянные
с взаимозаменяемыми конусами |
| [4] | Технические условия
ТУ 6-09-4521–77 | Гексан для хроматографии химически
чистый |
| [5] | Технические условия
ТУ 6-09-3916–75 | Алюминий окись для хроматографии
квалификации чистый |
| [6] | Технические условия
ТУ 6-09-1678–95 | Фильтры обеззоленные (белая,
красная, синяя ленты) |

Ключевые слова: массовая концентрация, нефтяные компоненты, природная вода, методика измерений, ИК-фотометрический метод, люминесцентный метод

Лист регистрации изменений

Поряд- ковый номер изме- нения	Номер страницы				Номер ре- гистрации изменения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	изме- нённой	замене- нённой	новой	аннули- рованной			внесения изм.	введения изм.