
**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.24.476–
2022**

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДАХ
Методика измерений ИК-фотометрическим методом**

Ростов-на-Дону
2022

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») 19.12.2022;

- с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 22.12.2022

4 УТВЕРЖДЁН И ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 23.12.2022 № 900

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ».

Свидетельство об аттестации методики измерений № 476.RA.RU.311345–2022 от 20.03.2023

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации ФГБУ «НПО «Тайфун» 22.12.2022.

ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА

РД 52.24.476–2022

Внесена в Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора, номер ФР.1.31.2023.45382

7 ВЗАМЕН РД 52.24.476–2007 «Массовая концентрация нефтепродуктов в водах. Методика выполнения измерений ИК-фотометрическим методом»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2031 год.

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 7 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2022

Право тиражирования и реализации принадлежит ФГБУ «ГХИ»

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Требования к показателям точности измерений	3
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам	3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства	3
4.2 Реактивы и материалы	5
5 Метод измерений	6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды	6
7 Требования к квалификации операторов	7
8 Требования к условиям измерений	7
9 Подготовка к выполнению измерений	7
9.1 Отбор и хранение проб	7
9.2 Приготовление растворов и реактивов	8
9.3 Подготовка посуды	10
9.4 Подготовка хроматографических колонок	11
9.5 Подготовка ИК-спектрофотометра, ИК-спектрометр, ИК-фурье- спектрометр или ИК-фотометра	11
9.6 Приготовление градуировочных растворов	11
9.7 Установление градуировочной зависимости	12
9.8 Контроль стабильности градуировочной характеристики	13
10 Порядок выполнения измерений	14
10.1 Холостое измерение	14
10.2 Экстракция	14
10.3 Очистка экстрактов	15
10.4 Измерение массовых концентраций нефтепродуктов	16
11 Обработка результатов измерений	16
12 Оформление результатов измерений	17
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	17
13.1 Общие положения	17
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости	18
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб	18
13.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок	20
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости	21
Приложение А (рекомендуемое) Очистка четырёххлористого углерода	22

Приложение Б (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных смесей углеводородов АС1-УВ, АС2-УВ, АС3-УВ для установления градуировочной характеристики приборов и контроля точности измерений массовой концентрации нефтепродуктов ИК-фотометрическим методом	24
Библиография.....	30

Введение

Нефтепродукты являются одними из самых распространённых в глобальном масштабе типов загрязняющих веществ. Они представляют собой чрезвычайно сложную, разнообразную и непостоянную смесь, от 70 % до 90 % которой составляют углеводороды (алифатические, нафтеновые, ароматические), от 1 % до 30 % – смолы и до 8 % – асфальтены. В незначительных количествах (до 5 %) присутствуют также другие специфические классы веществ.

Источники поступления нефти и нефтепродуктов в водные объекты многочисленны: сточные воды предприятий разных видов промышленности, при аварийных ситуациях, связанных с разливами при транспортировке и хранении, выхлопные газы любых видов транспорта, хозяйственно-бытовые сточные воды. Дополнительное поступление углеводородов может быть обусловлено их биогенным происхождением: продукты биосинтеза живыми организмами и преобразования неуглеводородных соединений, входящих в состав биомассы отмерших организмов.

Нефтепродукты являются интегральным показателем, позволяющим оценить общее количество присутствующих углеводородов различных классов. Согласно определению, принятому Комиссией по унификации методов анализа природных и сточных вод стран-членов СЭВ (1968 год), а также Международным симпозиумом в Гааге (1968 год), за «нефтепродукты» при анализе вод следует принимать сумму неполярных и малополярных соединений, растворимых в гексане, то есть «всех» углеводородов. Согласно ГОСТ 17.1.4.01–80 «Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах», термин «нефтепродукты» означает неполярные и малополярные углеводороды (алифатические, ароматические, алициклические), составляющие главную и наиболее характерную часть нефти и продуктов её переработки.

Для селективного отделения углеводородов от мешающих соэкстрагирующихся из анализируемой пробы веществ применяют различные приёмы, среди которых наибольшее распространение получила колонная хроматография с использованием оксида алюминия.

Метод ИК-фотометрии, который положен в основу настоящей методики, является наиболее универсальным и распространённым для определения нефтепродуктов, его основное достоинство выражается в слабой зависимости аналитического сигнала от типа нефтепродукта, составляющего основу загрязнения.

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

гидробиологического сообщества. Этим обусловлены довольно жёсткие требования к содержанию их в природных водах.

Для водных объектов рыбохозяйственного значения предельно допустимая концентрация нефти и нефтепродуктов в растворённом и эмульгированном состоянии составляет 0,05 мг/дм³.

Для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования установлены предельно допустимые концентрации на нефть многосернистую 0,1 мг/дм³, прочие нефти – 0,3 мг/дм³.

Содержание нефтепродуктов в природных водах колеблется в широких пределах – от отсутствия до 2 мг/дм³ и более в загрязнённых водах.

При определении нефтяных углеводородов в незагрязнённых природных водах, а также при усиленном развитии или отмирании фитопланктона следует иметь в виду возможности включения в их состав биогенных углеводородов, доля которых в общей сумме может существенно возрастать, искажая информацию о реальной степени загрязнённости водного объекта нефтепродуктами.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДАХ Методика измерений ИК-фотометрическим методом

Дата введения – 2024–03–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации нефтепродуктов в пробах воды в диапазоне от 0,025 до 50 мг/дм³ ИК-фотометрическим методом.

Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ проб 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 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4166–76 Реактивы. Натрий серноокислый. Технические условия

ГОСТ 4201–79 Реактивы. Натрий углекислый кислый. Технические условия

ГОСТ 5955–75 Реактивы. Бензол. Технические условия

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

ГОСТ 10146–74 Ткани фильтровальные из стеклянных крученых комплексных нитей. Технические условия

ГОСТ 12433–83 Изооктаны эталонные. Технические условия

ГОСТ 12525–85 Цетан эталонный. Технические условия

ГОСТ 14262–78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

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

ГОСТ 20288–74 Реактивы. 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 на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учётом всех внесённых в него изменений. Если заменён ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если ссылочный нормативный документ отменён 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, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Наименование измеряемого показателя, диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений массовых концентраций нефтепродуктов	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)	Показатель правильности (границы систематической погрешности)	Показатель точности (границы абсолютной погрешности)
X , мг/дм ³	σ_r , мг/дм ³	σ_R , мг/дм ³	$\pm\Delta_c$, мг/дм ³	$\pm\Delta$, мг/дм ³
От 0,025 до 50 включ.	$0,11 \cdot X + 0,003$	$0,13 \cdot X + 0,004$	$0,07 \cdot X + 0,001$	$0,25 \cdot X + 0,008$

По настоящему руководящему документу предел обнаружения нефтепродуктов составляет 0,02 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 ИК-спектрофотометр, ИК-спектрометр, ИК-фурье-спектрометр или ИК-фотометр, обеспечивающий измерения при длине волны 2930 см⁻¹ или 3,42 мкм (анализатор содержания нефтепродуктов в воде лабораторный АН-1, АН-2, или концентратомеры ИКН-025, КН-1, КН-2, КН-3 или аналогичный по характеристикам прибор).

4.1.2 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.

4.1.3 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 Государственный стандартный образец состава раствора нефтепродуктов (смесь гексадекана, изооктана и бензола) в четырёххлористом углероде (НП-1) ГСО 7424–97, или стандартный образец состава раствора нефтепродуктов в углероде четырёххлористом (33НП–50) ГСО 8824–2006, или стандартный образец состава раствора нефтепродуктов (углеводородов) в четырёххлористом углероде (НП-Сиб) ГСО 7822–2000, или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 3,0 %.

Допускается для работ по разделу 13 использовать стандартный образец содержания нефтепродуктов в водорастворимой матрице ГСО 7117–94 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1,3 %.

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

4.1.6 Пробирки исполнения 2 по ГОСТ 1770, вместимостью: 5 см³ – 1 шт., 10 см³ – 1 шт.

4.1.7 Пробирки конические исполнения 1 или цилиндр исполнения 1 по ГОСТ 1770, вместимостью 10 см³ – 6 шт.

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

4.1.9 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29169, вместимостью: 5 см³ – 3 шт., 10 см³ – 1 шт.

4.1.10 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770, вместимостью: 10 см³ – 1 шт., 25 см³ – 4 шт., 50 см³ – 3 шт., 100 см³ – 1 шт., 500 см³ – 1 шт., 1000 см³ – 1 шт.

4.1.11 Колбы конические типа Кн исполнения 1, со взаимозаменяемыми конусами 14/23, 29/32, с притёртыми стеклянными пробками по ГОСТ 25336, вместимостью 25 см³ – 10 шт.

4.1.12 Установка для перегонки растворителей из стекла группы ТС (круглодонная колба типа К исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см³, дефлегматор длиной 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, 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 [1].

4.1.13 Воронки делительные типа ВД исполнения 1 или 3 по ГОСТ 25336, вместимостью: 500 см³ – 4 шт., 1000 см³ – 4 шт.

4.1.14 Колонки хроматографические с внутренним диаметром 10 мм и длиной 250 мм или бюретки – 4 шт.

4.1.15 Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336, диаметром 25 или 36 мм – 4 шт.

4.1.16 стакан типа В исполнения 1, из стекла группы ТХС по ГОСТ 25336, вместимостью 250 см³.

4.1.17 стаканы типа Н исполнения 2, из стекла группы ТХС по ГОСТ 25336, вместимостью: 10 см³ – 4 шт., 25 см³ – 2 шт., 50 см³ – 4 шт., 100 см³ – 2 шт.

4.1.18 стаканчик для взвешивания (бюкс) типа СВ-19/9 по ГОСТ 25336.

4.1.19 стеклянная палочка длиной от 12 до 15 см.

4.1.20 чашка выпарительная номер 3 или 4 по ГОСТ 9147.

4.1.21 эксикатор исполнения 2 по ГОСТ 25336, диаметром корпуса 250 мм.

4.1.22 аппарат Сокслета из стекла группы ТС: круглодонная колба типа К исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см³, насадка для экстрагирования типа НЭТ, вместимостью 250 см³, холодильник типа ХШ исполнения 2, длиной кожуха 250 мм с взаимозаменяемым конусом керна 45/40 по ГОСТ 25336.

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

4.1.24 шпатель металлический.

4.1.25 низкотемпературная лабораторная электропечь SNOL 67/350 по [2] или сушильный шкаф любого типа общелабораторного назначения.

4.1.26 электропечь лабораторная SNOL 8,2/1100 по [3] или высокотемпературная (муфельная) печь любого типа.

4.1.27 электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919.

4.1.28 холодильник бытовой.

4.1.29 сито лабораторное с размером ячейки 0,1 мм любого типа (дополнительно для просеивания по 9.2.1).

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведённых в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Цетан (н-гексадекан) по ГОСТ 12525, ч. (далее – гексадекан); 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., или углерод четырёххлористый по [4], х.ч., или тетрахлорметан (углерод четырёххлористый) по [5], ос.ч., или углерод четырёххлористый по [6], ос.ч., (обязательно с алюминиевой или тефлоновой прокладкой под пластиковым вкладышем пробки).

4.2.3 Натрий сернокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166, ч.д.а.

4.2.4 Алюминия оксид для хроматографии с фракционным составом от 0,063 до 0,16 мм по [7] или оксид алюминия для хроматографии по [8], ч., или оксид алюминия (алюминий окись) по [9], ч.

4.2.5 Кислота серная по ГОСТ 14262, ос.ч.

4.2.6 Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146.

4.2.7 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

4.2.8 Кальций хлорид (кальций хлористый) обезвоженный по [10], ч (для эксикатора).

4.2.9 Натрий углекислый кислый (гидрокарбонат натрия) по ГОСТ 4201, ч.д.а.

4.2.10 Универсальная индикаторная бумага (рН от 0 до 12) по [11].

Примечание – Допускается использование реактивов и материалов, 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 нефтепродуктов ИК-фотометрическим методом основано на выделении нефтяных компонентов из воды экстракцией четырёххлористым углеродом и хроматографическом отделении углеводородов от соединений других классов в колонке с оксидом алюминия. Количественное определение проводят в инфракрасной области спектра 2930 см^{-1} (3,42 мкм) по интенсивности поглощения С–Н связей метиленовых ($-\text{CH}_2-$) и метильных ($-\text{CH}_3$) в группах алифатических и алициклических углеводородов.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах воды 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-му классу 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. Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

6.5 Сливы растворителя (четырёххлористого углерода), а также неиспользованные растворы нефтепродуктов запрещается выливать в канализацию. Их собирают в специальную тару и утилизируют в соответствии с действующими правилами.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим или средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее 2 лет и освоившие 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.

В помещении, где проводится подготовка посуды для отбора проб и выполнение измерений, не допускается хранение и применение летучих органических растворителей (гексан, хлороформ, метилхлорид и других).

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 с помощью стеклянного батометра или другого пробоотборного устройства в зависимости от задач исследования. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 59024. При отборе должен быть исключён захват поверхностной плёнки воды. Из пробоотборного устройства пробу воды без фильтрования переносят в стеклянные ёмкости (бутыли) вместимостью 1 дм³, закрывают тефлоновой плёнкой (или алюминиевой фольгой) и пластиковыми пробками. Применение пластиковой посуды и резиновых пробок не допускается. Пробу для определения нефтепродуктов помещают в отдельную посуду и используют полностью (без от-

бора аликвот из неё). Объём отбираемой пробы зависит от концентрации нефтепродуктов в воде и должен составлять не менее 0,5 дм³ для проб очищенных сточных вод и от 0,5 до 1 дм³ для проб природных вод. При отборе заведомо загрязнённых проб природных вод допускается отбор пробы объёмом 0,5 дм³. Рекомендуется предварительно наносить на стеклянную ёмкость (бутыли) отметку, до которой заполнять пробой воды.

9.1.2 Экстракция пробы должна быть выполнена в течение 1 сут после отбора. Если это невозможно, пробы консервируют, добавляя 5 см³ четырёххлористого углерода на пробу воды. Законсервированные пробы хранят в холодильнике не более 14 сут, экстракты, полученные по 10.2.2, – в плотно закрытых притёртыми пробками конических колбах вместимостью 25 см³ не более 1 мес.

9.2 Приготовление растворов и реактивов

9.2.1 Оксид алюминия

Чистоту каждой партии оксида алюминия проверяют, выполняя холостой опыт по 10.1. Если полученное значение массовой концентрации при холостом измерении превышает указанное в 10.1.4 значение, то проводят очистку оксида алюминия в аппарате Сокслета.

Для достижения оптимальных условий хроматографической очистки экстрактов нефтепродуктов по 10.3 рекомендуется использовать предварительно просеянный оксид алюминия, если его фракционный состав неизвестен. Используют сито с размером ячейки 0,1 мм и любым материалом сетки (нержавеющая сталь, латунь, полиамидная ткань и другие).

Примечание – Оксид алюминия разных производителей и партий может значительно отличаться по фракционному составу. Просеивание позволяет улучшить однородность. Данная процедура просеивания не является обязательной.

Для очистки загрязнённого оксида алюминия применяют экстракцию в аппарате Сокслета. Для этого помещают не более 240 г оксида алюминия в свёрнутую цилиндром фильтровальную бумагу (в виде «стакана» с подвёрнутым у дна краем), промывают в аппарате Сокслета не менее 6 ч, добавив 250 см³ четырёххлористого углерода, со скоростью от 4 до 6 циклов в час. После обработки в аппарате Сокслета оксид алюминия вынимают, помещают в два стакана типа Н вместимостью 100 см³ слоем высотой не более 2 см и просушивают на воздухе. Далее выдерживают стаканы с оксидом алюминия в муфельной печи при температуре (600±10) °С не менее 4 ч. Охлаждают в печи до температуры не более 50 °С, затем стаканы с оксидом алюминия переносят в эксикатор (отдельно от любых органических веществ) и охлаждают до комнатной температуры. Хранят в склянке с притёртой

пробкой в эксикаторе с хлоридом кальция отдельно от любых органических веществ не более 1 мес.

Допускается применение активированного оксида алюминия. Для этого взвешивают примерно необходимую для анализа серии проб с 10 %-ным избытком массу оксида алюминия, переносят в коническую колбу с притёртой пробкой подходящей вместимости и добавляют такое количество дистиллированной воды, чтобы оно составляло 3 % от массы оксида алюминия. Колбу закрывают, встряхивают не менее 3 мин и выдерживают в течение 1 сут при комнатной температуре перед применением. Хранят активированный оксид алюминия в конической колбе с притёртой пробкой не более 1 мес.

9.2.2 Углерод четырёххлористый

Проверяют чистоту каждой партии четырёххлористого углерода в соответствии с руководством по эксплуатации прибора (анализатора, концентратомера). Четырёххлористый углерод помещают в кювету и проводят измерение. Если измеренное значение не превышает значений, приведённых в руководстве по эксплуатации конкретного прибора, то чистота четырёххлористого углерода удовлетворительна. В противном случае выполняют очистку растворителя в соответствии с приложением А или заменяют партию реактива.

9.2.3 Натрия сульфат (безводный), прокалённый

Прокаливают сульфат натрия в фарфоровой чашке слоем не более 3 см в муфельной печи при температуре $(600 \pm 10)^\circ\text{C}$ не менее 8 ч. Прокалённый сульфат натрия хранят в колбе с притёртой пробкой, помещённой в эксикатор с хлоридом кальция отдельно от любых органических веществ, не более 3 мес.

9.2.4 Дистиллированная вода, очищенная четырёххлористым углеродом

Помещают в делительную воронку вместимостью 1 дм³ примерно 800 см³ дистиллированной воды, добавляют 20 см³ четырёххлористого углерода. Закрывают делительную воронку пробкой, встряхивают и несколько раз выпускают избыточные пары растворителя, открывая кран или пробку. Экстрагирование осуществляют энергичным встряхиванием в течение 3 мин.

Допускается для экстрагирования использовать аппарат для встряхивания с орбитальным типом движения и скоростью вращения до 200 оборотов/мин или верхнеприводные перемешивающие устройства с турбинными перемешивающими элементами и скоростью вращения до

1500 оборотов/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 10 мин. После разделения фаз четырёххлористый углерод сливают в специальную ёмкость для слива, а дистиллированную воду выливают в чистую склянку с пластиковой пробкой и вкладышем из тефлоновой плёнки. Используют в течение рабочего дня.

Примечание – Допускается проводить подготовку 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 руководством по их эксплуатации.

9.3 Подготовка 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 трёх раз ополаскивают дистиллированной водой.

9.3.2 Мерную посуду, колбы и флаконы, используемые для приготовления и хранения градуировочных растворов нефтепродуктов, а также экстрактов проб воды, промывают четырёххлористым углеродом, горячей водой, затем обрабатывают концентрированной серной кислотой. Перед непосредственным использованием делительные воронки тщательно ополаскивают водой, очищенной в соответствии с 9.2.4. Для холостого опыта целесообразно использовать индивидуальный набор посуды, который не применяют при анализе проб воды. Чистую посуду хранят в закрытом виде.

9.3.3 Для проверки чистоты посуды с целью установления присутствия примесей, поглощающих в ИК-области, её ополаскивают небольшими объёмами четырёххлористого углерода (от 5 до 10 см³) и измеряют ИК-поглощение смыва в соответствии с руководством по эксплуатации прибора. Концентрация поглощающих в ИК-области примесей при определении нефтепродуктов должна быть менее 0,2 мг/дм³.

В противном случае процедуру ополаскивания четырёххлористым углеродом и измерение ИК-поглощения смывов повторяют до тех пор, пока концентрация поглощающих в ИК-области примесей не достигнет заданного значения.

9.4 Подготовка хроматографических колонок

9.4.1 Волокна стеклоткани или стекловату замачивают в стакане вместимостью 250 см³ в концентрированной серной кислоте, полностью покрыв их слоем кислоты, и выдерживают в течение 1 сут, жидкость сливают, затем промывают водопроводной водой не менее 15 раз, дистиллированной водой – не менее 10 раз и высушивают при температуре не менее 150 °С в течение 2 ч. Хранят в бюксе или в склянке с притёртой пробкой.

9.4.2 В нижнюю часть хроматографической колонки помещают комочек стеклоткани или стекловаты с помощью металлического пинцета и стеклянной палочки и промывают колонку четырёххлористым углеродом. Помещают в стакан вместимостью 25 см³ около 6 г подготовленного по 9.2.1 оксида алюминия, добавляют от 7 до 8 см³ четырёххлористого углерода, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и в виде суспензии переносят в колонку. Прилипший на внутреннюю стенку колонки оксид алюминия смывают примерно 2 см³ четырёххлористого углерода. После осаждения оксида алюминия (уплотнения в колонке), в образовавшийся слой четырёххлористого углерода вносят прокалённый сульфат натрия высотой слоя около 1 см.

Примечание – Допускается добавление указанной массы оксида алюминия в стакан для заполнения колонки посредством измерения объёма пробиркой конической или цилиндром (по 4.1.10) вместимостью 10 см³. Для этого предварительно взвешивают 6 г и ставят отметку на пробирке или цилиндре, соответствующую объёму оксида алюминия.

9.4.3 При использовании колонок без крана очистку экстракта (в соответствии с 10.3) осуществляют сразу после заполнения колонок, не допуская стекания четырёххлористого углерода ниже уровня слоя сульфата натрия.

В качестве колонки допускается использовать бюретки с прямым краном вместимостью 25 см³ с отрезанной верхней частью (укороченные), так чтобы их длина была около 25 см.

9.5 Подготовка ИК-спектрофотометра, ИК-спектрометр, ИК-фурье-спектрометр или ИК-фотометра

Подготовку прибора к работе, проверку работоспособности и настройку необходимых параметров при необходимости осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации.

9.6 Приготовление градуировочных растворов

9.6.1 Градуировочные растворы нефтепродуктов для выполнения измерений готовят из ГСО 7424–97 или ГСО 8824–2006 с массовой

концентрацией $50,0 \text{ мг/см}^3$. Вскрывают ампулу и её содержимое переносят в сухую пробирку вместимостью 5 см^3 . Отбирают $1,0 \text{ см}^3$ образца с помощью сухой градуированной пипетки типа 1 вместимостью 1 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 . Объем раствора доводят до метки на колбе четырёххлористым углеродом и перемешивают. Массовая концентрация нефтепродуктов в полученном растворе составляет 1000 мг/дм^3 . Срок хранения полученного раствора в плотно закрытой посуде в холодильнике не более 3 мес.

Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией 100 мг/дм^3 отбирают пипеткой с одной отметкой $5,0 \text{ см}^3$ раствора с массовой концентрацией 1000 мг/дм^3 и помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см^3 . Доводят объем раствора до метки на колбе четырёххлористым углеродом и перемешивают. Срок хранения полученного раствора в плотно закрытой посуде в холодильнике не более 1 мес.

Допускается приготовление градуировочного раствора с массовой концентрацией 100 мг/дм^3 из ГСО 7822–2000. Для этого используют инструкцию по применению конкретного стандартного образца с учётом процедуры приготовления в соответствии с Б.4.

9.6.2 При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованные смеси углеводородов (гексадекана, изооктана, бензола). Методика приготовления аттестованных смесей приведена в приложении Б.

9.7 Установление градуировочной зависимости

9.7.1 Для приготовления градуировочных образцов градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 см^3 и пипеткой с одной отметкой вместимостью 10 см^3 отбирают 0; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 15 см^3 градуировочного раствора с концентрацией 100 мг/дм^3 и переносят в мерные колбы вместимостью 25 см^3 . Доводят объем раствора в колбе до метки четырёххлористым углеродом и перемешивают. Массовая концентрация нефтепродуктов в полученных образцах составляет 0; 1,0; 2,0; 4,0; 10,0; 20,0; 40,0; $60,0 \text{ мг/дм}^3$. В качестве градуировочного образца с максимальной концентрацией используют градуировочный раствор с концентрацией 100 мг/дм^3 .

9.7.2 Градуировочные растворы используют для контроля работоспособности применяемого прибора и для установления градуировочной зависимости в соответствии с руководством по его эксплуатации в области измеряемых массовых концентраций нефтепродуктов.

9.7.3 Допускается проводить установление градуировочной зависимости (градуировку измерительного прибора) с использованием одного или нескольких градуировочных образцов, приготовление которых описано выше.

Установление градуировочной зависимости проводят при замене измерительного прибора либо при использовании новой партии четырёххлористого углерода.

9.8 Контроль стабильности градуировочной характеристики

9.8.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед анализом серии проб. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости в соответствии с 9.7 (не менее трёх для 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 нефтепродуктов в образце, мг/дм³;

C_{Γ} – приписанное образцу значение массовой концентрации нефтепродуктов, мг/дм³;

d – допускаемое расхождение между измеренным и приписанным значениями массовой концентрации в образце в соответствии с таблицей 2, мг/дм³.

Таблица 2 – Допускаемые расхождения между измеренным и приписанным значениями массовой концентрации нефтепродуктов в градуировочных образцах

Массовая концентрация нефтепродуктов в образце C_{Γ} , мг/дм ³	1,0	2,0	4,0	10,0	20,0	40,0	60,0	100
Допускаемое расхождение d , мг/дм ³	0,4	0,4	0,6	1,1	1,9	3,5	5,1	8,3

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, 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.

9.8.2 При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации

нефтепродуктов 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.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Холостое измерение

10.1.1 Холостое измерение проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты применяемых реактивов, воды и материалов.

10.1.2 Измерение массовой концентрации нефтяных компонентов в холостой пробе выполняют одновременно с анализом серии проб. Очищенную дистиллированную воду, подготовленную в соответствии с 9.2.4, объемом от 500 до 1000 см³ помещают в делительную воронку вместимостью 1000 см³ и обрабатывают её в соответствии с 10.2-10.4.

10.1.3 Если при измерении анализируемой пробы проводилось разбавление элюата, то аналогичным образом разбавляют холостую пробу и проводят её повторное измерение.

10.1.4 Рассчитывают значение массовой концентрации нефтепродуктов, полученное в ходе холостого измерения и вычитают его из измеренной массовой концентрации нефтепродуктов в анализируемой пробе воды. В зависимости от степени чистоты применяемых реактивов и материалов при соблюдении требований настоящей методики (включая процедуры очистки) обычно оно не превышает интервала значений от 0,03 до 0,04 мг/дм³.

10.1.5 В случае получения значений массовых концентраций нефтепродуктов при холостом измерении, превышающих 0,04 мг/дм³, повторно проверяют чистоту используемых реактивов, материалов, посуды и, в случае необходимости, находят и устраняют причину загрязнения.

10.2 Экстракция

10.2.1 Пробу воды из транспортной склянки целиком переносят в делительную воронку подходящей вместимости (не допускается отбор аликвоты пробы из склянки!). В склянку приливают четырёххлористый углерод с таким расчётом, чтобы его суммарный объём вместе с использованным для консервации пробы растворителем составил 15 см³.

10.2.2 Тщательно ополаскивают четырёххлористым углеродом 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 10 мин. После расслоения фаз нижний слой (экстракт) сливают в колбу с притёртой пробкой вместимостью 25 см³. Оставшуюся в делительной воронке пробу воды повторно экстрагируют с объёмом 10 см³ четырёххлористого углерода. Экстракты объединяют и подвергают обработке, как описано в 10.3, или оставляют на хранение в тёмном месте. После отделения экстракта измеряют объём пробы воды мерным цилиндром. Значение объёма используют для вычисления результатов по формуле (2).

В случае, когда точно известно о низких концентрациях нефтепродуктов в воде, допускается проводить экстракцию однократно общим объёмом четырёххлористого углерода 25 см³.

10.2.3 Допускается выполнять экстракцию нефтепродуктов в экстракторах, входящих в комплект анализаторов, в соответствии с руководством по их эксплуатации при условии сохранения соотношения объёмов водной фазы и четырёххлористого углерода, приведённых выше, но с увеличенным до 20 мин временем экстракции.

10.3 Очистка экстрактов

10.3.1 Экстракты переносят в стаканы вместимостью 50 см³ и обезвоживают сульфатом натрия, добавляя его в стакан небольшими порциями при перемешивании содержимого стеклянной палочкой, не допуская образования крупных комков соли. Добавление сульфата натрия прекращают после полного разрушения эмульсии. Открывают кран колонки, подготовленной в соответствии с 9.4, и устанавливают скорость протекания четырёххлористого углерода около 1 см³/мин. При использовании колонок без крана выполняют указание по 9.4.3. Когда уровень растворителя опустится до слоя сульфата натрия, в колонку переносят обезвоженный экстракт небольшими порциями и пропускают его с той же скоростью.

При проведении процедуры очистки экстрактов необходимо следить, чтобы уровень четырёххлористого углерода в колонке не опускался ниже поверхности сульфата натрия, а каждую новую порцию растворителя необходимо вносить в колонку после того, как уровень жидкости в ней опустится до слоя сульфата натрия. После добавления элюента колонку накрывают (например, стаканом вместимостью 10 см³) для предотвращения интенсивного испарения растворителя.

10.3.2 После добавления экстракта в колонку первые порции элюата от 3 до 4 см³ («мёртвый объём» колонки) собирают отдельно в градуированную пробирку или цилиндр вместимостью 10 см³, а основную порцию – в коническую колбу с шлифованной пробкой

вместимостью 25 см³. Внутреннюю поверхность стенок стакана, в котором проводилась осушка экстракта, и сульфат натрия в нём промывают четырёххлористым углеродом от двух до четырёх раз порциями суммарным объёмом до 2,5 см³. Промывные порции четырёххлористого углерода помещают в колонку. Затем колонку промывают первыми отобранными порциями элюата («мёртвый объём»). Все элюаты объединяют в колбе вместимостью 25 см³. Закрывают колбу пробкой и перемешивают. Затем элюат переносят в мерный цилиндр вместимостью 25 см³ и измеряют суммарный объём экстракта ($V_э$), который не должен превышать 25 см³.

10.3.3 Оксид алюминия в колонке используют один раз.

10.4 Измерение массовых концентраций нефтепродуктов

Перед выполнением измерений на ИК-фотометре необходимо промыть кювету несколько раз четырёххлористым углеродом до достижения показания прибора менее 0,1 мг/дм³. С другими приборами поступают аналогичным образом, промывая кювету перед каждым измерением в том числе между анализируемыми пробами, достигая минимальных показаний.

Помещают элюат в чистую кювету и производят измерение концентрации нефтепродуктов в соответствии с руководством по эксплуатации конкретного прибора.

Если оптическая плотность элюата и соответственно массовая концентрация нефтепродуктов в нём выходит за пределы диапазона, в котором проводилась градуировка, аликвоту элюата $V_{аэ}$ разбавляют четырёххлористым углеродом не более чем в 10 раз и повторяют измерение. Разбавление элюатов следует проводить таким образом, чтобы кратность разбавления $\eta = \frac{V_э}{V_{аэ}}$ обеспечивала массовую концентрацию нефтепродуктов в элюате в пределах от 50 до 100 мг/дм³.

11 Обработка результатов измерений

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

$$X = \frac{(C - C_x) \cdot V_1}{V} \cdot \eta, \quad (2)$$

где C – концентрация нефтепродуктов в элюате, найденная по показаниям прибора, мг/дм³;

C_x – концентрация нефтепродуктов в холостой пробе, мг/дм³;

V_1 – объём элюата, см³;

V – объём пробы воды, см³;

η – степень разбавления элюата; если разбавление не проводилось, $\eta = 1$.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

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

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

12.2 Допустимо представлять результат в виде

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

где $\pm \Delta_{\text{л}}$ – границы абсолютной 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 $\Delta_{\text{л}} = 0,84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12.3 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале по формам, установленным в 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 внутри лаборатории.

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для одного результата измерений в серии проб, полученных в соответствии с методикой. Для этого в две чистые склянки (проверка на чистоту в соответствии с 10.1) наливают от 0,8 до 1,0 дм³ анализируемой воды и выполняют измерение в соответствии с разделом 10.

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

$$r_k = |X_1 - X_2|, \quad (5)$$

где X_1 , X_2 – результаты измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробе, мг/дм³.

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

$$r_n = 2,77 \cdot \sigma_r, \quad (6)$$

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

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r_n. \quad (7)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (7) выполняют ещё два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. 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 нефтепродуктов превышает 25 мг/дм³. В противном

случае используют метод добавок, приведённый в 13.4. Для выполнения измерений поступают аналогично описанной в 13.4.1 процедуре.

13.3.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путём сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_K с нормативом контроля K .

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

$$K_K = X'' + (\eta - 1) \cdot X' - X - C_d, \quad (8)$$

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

X' – результат контрольного измерения массовой концентрации нефтепродуктов в пробе, разбавленной в η раз, мг/дм³;

C_d – концентрация добавки, мг/дм³.

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

$$K = \sqrt{\Delta_{\text{лх}}^2 + (\eta - 1)^2 \cdot \Delta_{\text{лх}'}^2 + \Delta_{\text{лх}}^2}, \quad (9)$$

где $\Delta_{\text{лх}}''$ ($\Delta_{\text{лх}'}$, $\Delta_{\text{лх}}$) – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовые концентрации нефтепродуктов 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 $\Delta_{\text{лх}}'' = 0,84 \cdot \Delta_{\text{х}}''$, $\Delta_{\text{лх}'} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{х}'}$ и $\Delta_{\text{лх}} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{х}}$, где $\Delta_{\text{х}}''$ ($\Delta_{\text{х}'}$, $\Delta_{\text{х}}$) – приписанные методике значения абсолютной погрешности результатов измерений, соответствующие массовой концентрации нефтепродуктов в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе), мг/дм³.

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_K| \leq K, \quad (10)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10) 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 наливают от 0,8 до 1,0 дм³ анализируемой воды. В одну из склянок вводят добавку градуировочного раствора нефтепродуктов (или используют ГСО 7117–94 в соответствии с инструкцией по применению). Одновременно выполняют измерение массовой концентрации нефтепродуктов 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

$$K_{K_1} = X''' - X - C_d, \quad (11)$$

где X''' – результат контрольного измерения массовой концентрации нефтепродуктов в пробе с известной добавкой, мг/дм³.

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

$$K_1 = \sqrt{(\Delta_{лх'''})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \quad (12)$$

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

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

13.4.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{K_1}| \leq K_1, \quad (13)$$

процедуру признают удовлетворительной.

13.4.6 При невыполнении условия (13) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (13) 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 арифметическое значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2,77 \cdot \sigma_R, \quad (14)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости, мг/дм³, в соответствии с таблицей 1.

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки 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
(рекомендуемое)

Очистка четырёххлористого углерода

А.1 Дополнительное оборудование и реактивы для очистки четырёххлористого углерода

А.1.1 Углерод четырёххлористый по ГОСТ 20288, х.ч., или углерод четырёххлористый по [4], х.ч., или тетрахлорметан (углерод четырёххлористый) по [5], ос.ч., или углерод четырёххлористый по [6], ос.ч., (обязательно с алюминиевой или тефлоновой прокладкой под пластиковым вкладышем пробки).

А.1.2 Кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч.

А.1.3 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

А.1.4 Натрий углекислый кислый (гидрокарбонат натрия) по ГОСТ 4201, ч.д.а.

А.1.5 Натрий сернокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166, ч.д.а.

А.1.6 Универсальная индикаторная бумага (рН от 0 до 12) по [7].

А.1.7 Установка для перегонки растворителей из стекла группы ТС (круглодонная колба типа К исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см³, дефлегматор длиной 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, 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 [1].

А.1.8 Электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919 или колбонагреватель любого типа.

А.1.9 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.

А.1.10 Стаканчик для взвешивания (бюкс) типа СВ-19/9 по ГОСТ 25336.

А.1.11 Воронка делительная типа ВД исполнения 3 по ГОСТ 25336, вместимостью 1000 см³.

А.1.12 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770, вместимостью: 50 см³ – 3 шт., 100 см³ – 1 шт., 1000 см³ – 1 шт.

А.1.13 Стаканы типа Н исполнения 1 по ГОСТ 25336, вместимостью: 100 см³ – 1 шт., 1000 см³ – 1 шт.

А.1.14 Ложечка стеклянная.

А.2 Раствор гидрокарбоната натрия, 5 %-ный

В стакан вместимостью 100 см³ помещают 5 г гидрокарбоната натрия и растворяют в 95 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят не более 6 мес в плотно закрытой стеклянной посуде.

А.3 Очистка четырёххлористого углерода

В делительную воронку вместимостью 1000 см³ помещают от 700 до 800 см³ четырёххлористого углерода, добавляют 50 см³ концентрированной серной кислоты. Закрывают делительную воронку пробкой, встряхивают и несколько раз выпускают избыточные пары растворителя, открывая кран или пробку. Экстрагирование осуществляют энергичным встряхиванием в течение 2 мин. Если слой кислоты заметно потемнел, то обработку кислотой повторяют. После отстаивания кислоту отбрасывают, органическую фазу промывают 50 см³ дистиллированной воды, затем 50 см³ 5 %-ного раствора гидрокарбоната натрия и вновь дистиллированной водой до значения показателя кислотности около 7 ед. рН по индикаторной бумаге.

Переносят четырёххлористый углерод в стакан вместимостью 1000 см³. К промытому четырёххлористому углероду добавляют при перемешивании около 20 г безводного сульфата натрия, подготовленный в соответствии с 9.2.3, для осушки растворителя, перемешивают и оставляют на 10 мин. Обезвоженный четырёххлористый углерод декантируют в перегонную колбу и перегоняют в установке (А.1.7), отбирая фракцию с температурой кипения от 76,5 °С до 77,0 °С. Очищенный четырёххлористый углерод проверяют, как и каждую новую партию растворителя, в соответствии с 9.2.2.

Хранят в склянке из тёмного стекла с притёртой пробкой до превышения значения в соответствии с 9.2.2.

Приложение Б (рекомендуемое)

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

Б.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 нефтепродуктов ИК-фотометрическим методом в природных и очищенных сточных водах.

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных смесей углеводородов приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованной смеси углеводородов		
	АС1-УВ	АС2-УВ	АС3-УВ
Аттестованное значение массовых концентраций углеводородов, мг/дм ³	10000	1000	100
Границы погрешности аттестованного значения концентрации углеводородов ($P=0,95$), мг/дм ³	±300	±30	±3

Б.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Б.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.

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

Б.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.

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

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

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

Б.3.7 Воронка лабораторная типа В по ГОСТ 25336, диаметром 36 мм.

Б.3.8 Шпатель металлический.

Б.3.9 Стеклянная палочка длиной от 12 до 15 см.

Б.3.10 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Б.3.11 Углерод четырёххлористый по ГОСТ 20288, х.ч., или углерод четырёххлористый по [4], х.ч., или тетрахлорметан (углерод четырёххлористый) по [5], ос.ч., или углерод четырёххлористый по [6], ос.ч., (обязательно с алюминиевой или тефлоновой прокладкой под пластиковым вкладышем пробки).

Б.3.12 Изоктан по ГОСТ 12433, х.ч.

Б.3.13 Цетан (н-гексадекан) (далее – гексадекан) по ГОСТ 12525, х.ч.

Б.3.14 Бензол по ГОСТ 5955, х.ч.

Б.4 Процедура приготовления аттестованных смесей углеводородов

Б.4.1 Приготовление аттестованной смеси АС1-УВ

Отбирают 1,36 см³ изоктана, 1,20 см³ гексадекана с помощью сухих градуированных пипеток вместимостью 2 см³ и 0,70 см³ бензола градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ в пробирку с притёртой пробкой вместимостью 10 см³ и тщательно перемешивают. На весах специального класса точности взвешивают в бюксе с крышкой с точностью до четвертого знака после запятой 1,0000 г полученной смеси углеводородов. Приливают в бюкс от 7 до 10 см³ градуированной пипеткой вместимостью 10 см³ четырёххлористого углерода. Перемешивают тонкой стеклянной палочкой и переносят полученный раствор осторожно по палочке через воронку в мерную колбу вместимостью 100 см³, ополаскивают бюкс дважды по 5 см³ 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 10000 мг/дм³.

При отборе навески смеси изоктана, гексадекана и бензола, отличной от 1,0000 г, концентрации и погрешности аттестованных смесей углеводородов рассчитывают по Б.5.

Б.4.2 Приготовление аттестованной смеси АС2-УВ

Отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см³ раствора АС1-УВ и помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят объём раствора до метки на колбе четырёххлористым углеродом и перемешивают.

Полученной смеси приписывают массовую концентрацию углеводородов 1000 мг/дм³.

Б.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 100 мг/дм^3 .

Б.5 Расчёт метрологических характеристик аттестованных смесей углеводородов

Б.5.1 Расчёт метрологических характеристик аттестованной смеси АС1-УВ

Б.5.1.1 Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС1-УВ $C_{\text{АС1-УВ}}$, мг/дм^3 , рассчитывают по формуле

$$C_{\text{АС1-УВ}} = \frac{m}{V_2} \cdot 1000 \cdot 1000, \quad (\text{Б.1})$$

где m – масса навески углеводородов, г;

1000 – коэффициент перевода граммов в миллиграммы, мг/г;

1000 – коэффициент перевода кубических сантиметров в кубические дециметры, $\text{см}^3/\text{дм}^3$;

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3 .

Б.5.1.2 Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС1-УВ $\Delta_{\text{АС1-УВ}}$, мг/дм^3 , выполняют по формуле

$$\Delta_{\text{АС1-УВ}} = C_{\text{АС1-УВ}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu_{\text{и}}}}{\mu_{\text{и}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\mu_{\text{г}}}}{\mu_{\text{г}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\mu_6}}{\mu_6}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{\text{и}}}}{V_{\text{и}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_6}}{V_6}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{\text{г}}}}{V_{\text{г}}}\right)^2}, \quad (\text{Б.2})$$

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

$\mu_{\text{и}}$ – массовая доля изооктана, приписанная реактиву квалификации «Х.Ч.», %;

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

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

Δ_{μ_6} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве (бензол) от приписанного значения μ , %;

μ_6 – массовая доля бензола, приписанная реактиву квалификации «Х.Ч.», %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 ;

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

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

Δ_{V_6} – предельное значение возможного отклонения объема бензола, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³;

V_6 – объем бензола, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_{V_r} – предельное значение возможного отклонения объема гексадекана, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³;

V_r – объем гексадекана, отбираемый пипеткой, см³.

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

$$\Delta_{AC1-UB} = 10000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{99,9}\right)^2 + \left(\frac{2}{98}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{99,8}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{1,0000}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{1,36}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{1,20}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{0,70}\right)^2} = 300 \text{ мг/дм}^3.$$

Б.5.2 Расчёт метрологических характеристик аттестованной смеси АС2-УВ

Б.5.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС2-УВ C_{AC2-UB} , мг/дм³, рассчитывают по формуле

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

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

V_4 – вместимость мерной колбы, см³.

Б.5.2.2 Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС2-УВ Δ_{AC2-UB} , мг/дм³, выполняют по формуле

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

где Δ_{V_3} – предельное значение возможного отклонения объема, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³;

Δ_{V_4} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

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

$$\Delta_{AC2-UB} = 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,3}{10,0}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 30 \text{ мг/дм}^3.$$

Б.5.3 Расчёт метрологических характеристик аттестованной смеси АСЗ-УВ

Б.5.3.1 Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АСЗ-УВ C_{AC3-UB} , мг/дм³, рассчитывают по формуле

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

Б.5.3.2 Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АСЗ-УВ Δ_{AC3-UB} , мг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_{AC3-UB} = C_{AC3-UB} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{AC3-UB}}{C_{AC3-UB}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V3}}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V4}}{V_4}\right)^2}. \quad (Б.6)$$

Б.5.3.3 Погрешность установления массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АСЗ-УВ равна

$$\Delta_{AC3-UB} = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,03}{1,00}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 3 \text{ мг/дм}^3.$$

Б.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.

Б.7 Требования к квалификации операторов

Аттестованные смеси может готовить специалист с высшим или средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

Б.8 Требования к маркировке

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

Б.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.

Библиография

- | | |
|--|--|
| [1] Технические условия
ТУ 25-2021.007–88 | Термометры лабораторные стеклянные
с взаимозаменяемыми конусами |
| [2] Технические условия
ТУ 3443.001.92992216–2014 | Сушильные электрошкафы СНОЛ |
| [3] Стандарт предприятия
СТП 126334727–003:2018 | Электроды сопротивления высокотемпературные лабораторные, тип «SNOL» |
| [4] Технические условия
ТУ 2631-027-44493179–98 | Четырёххлористый углерод химически
чистый для экстракции из водных сред
марка А (х.ч.) |
| [5] Технические условия
ТУ 6-09-3219–84 | Тетрахлорметан (углерод четырёххлористый) особо чистый (ос.ч.) |
| [6] Технические условия
ТУ 20.14.13-241-44493179–2018 | Углерод четырёххлористый особо чистый (ос.ч.) |
| [7] Технические условия
ТУ 2163-008-51444844–2002 | Оксид алюминия активный – селективный
адсорбент хлора АОА-1 |
| [8] Технические условия
ТУ 6-09-3916–75 | Алюминий оксид для хроматографии
(алюминий окись) чистый |
| [9] Технические условия
ТУ 6-09-426–75 | Алюминий оксид (алюминий окись) чистый для анализа, чистый |
| [10] Технические условия
ТУ 6-09-4711–81 | Кальций хлористый обезвоженный
(кальций хлорид) |
| [11] Технические условия
ТУ 2642-054-23050963–2008 | Индикаторная бумага универсальная |

Ключевые слова: массовая концентрация, нефтепродукты, вода, методика измерений, ИК-фотометрический 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.