МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

РД 52.24.480–2022

СУММАРНАЯ МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФЕНОЛОВ В ВОДАХ
Методика измерений экстракционно-фотометрическим методом с 4-аминоантипирином

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), Е.С. Килейнова (ответственный исполнитель), И.А. Рязанцева

3 СОГЛАСОВАН:

- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 22.12.2021;
- с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 11.02.2022

4 УТВЕРЖДЁН И ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 10.02.2022 № 57

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ».

Свидетельство об аттестации методики измерений № 480.RA.RU.311345−2022 от 23.03.2022

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации ФГБУ «НПО «Тайфун» 14.02.2022.

Внесена в Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора, номер ФР.1.31.2022.42920

ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА
РД 52.24.480− 2022

7 ВЗАМЕН РД 52.24.480−2006 «Массовая концентрация летучих фенолов в водах. Методика выполнения измерений ускоренным экстракционно-фотометрическим методом без отгонки»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2030 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 4
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 4
4.2 Реактивы и материалы 5
4.3 Дополнительное оборудование для очистки и регенерации растворителей 6
4.4 Дополнительное оборудование для приготовления аттестованных растворов фенола АР1-Ф, АР2-Ф и АР3-Ф 6
5 Метод измерений 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 7
7 Требования к квалификации операторов 7
8 Требования к условиям измерений 7
9 Подготовка к выполнению измерений 7
9.1 Отбор и хранение проб 8
9.2 Приготовление растворов 8
9.3 Подготовка дистиллированной воды для приготовления градуировочных растворов фенола 10
9.4 Приготовление градуировочных растворов 10
9.5 Установление градуировочной зависимости 11
9.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики 12
10 Порядок выполнения измерений 13
11 Обработка результатов измерений 15
12 Оформление результатов измерений 16
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 16
13.1 Общие положения 16
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 17
13.3 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля 17
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 18
Приложение А (рекомендуемое) Очистка и регенерация бутилацетата 20
Приложение Б (рекомендуемое) Регенерация хлороформа 21

Приложение В (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов фенола АР1-Ф, АР2-Ф, АР3-Ф для установления градуировочной характеристики приборов и контроля точности результатов измерений суммарной массовой концентрации фенолов экстракционно-фотометрическим методом 22
Приложение Г (обязательное) Методика приготовления образцов для контроля точности результатов измерений суммарной массовой концентрации фенолов в водах экстракционно-фотометрическим методом 29
Библиография 34

Введение

Фенолы – производные бензола с одной или несколькими гидроксильными группами, среди которых могут быть и другие заместители в бензольном кольце. Наиболее часто применявшаяся стадия концентрирования при определении данной группы веществ привела к выделению их в отдельное понятие «летучие фенолы».

Группа моногидроксипроизводных бензола, объединяемая термином «летучие фенолы», включает в себя целый ряд соединений, перегоняющихся с водяным паром. К ним относятся фенол, метилфенолы (крезолы), диметилфенолы (ксиленолы), этилфенолы, гваякол, монохлорфенолы и некоторые другие производные с небольшими алкильными радикалами или другими заместителями.

В том случае, когда суммарную массовую концентрацию фенолов определяют фотометрическим методом, выражая результат анализа в пересчёте на фенол, полученную величину согласно международному стандарту ISO 6439:90 «Качество воды. Определение фенольного индекса. Спектрофотометрические методы с 4-аминоантипирином после перегонки» обозначают также термином «фенольный индекс». Аналогичное определение термина «фенольный индекс» приведено и в межгосударственном стандарте ГОСТ 30813-2002 «Вода и водоподготовка. Термины и определения». Отдельные производные фенола, имеющие в пара-положении такие заместители как алкильные, арильные или нитрогруппы, не вступают в реакцию образования окрашенного соединения с 4-аминоантипирином, поэтому даже при их высокой концентрации в воде такие вещества не будут определены в виде «фенольного индекса».

Фенолы различного строения могут образовываться в природных водах в результате естественных процессов метаболизма водных организмов, при биохимическом распаде и трансформации органических веществ. Основными источниками антропогенного поступления фенолов в водные объекты являются сточные воды многих видов промышленности: химической, коксо- и нефтехимической, текстильной, целлюлозно-бумажной и других.

Фенолы в водах могут находиться в растворённом состоянии в виде фенолят-ионов или в виде нейтральных молекул фенолов.

Массовые концентрации фенолов в незагрязнённых природных водах, как правило, не превышает десятых долей микрограмма в кубическом дециметре, редко повышаясь до единиц микрограмма в кубическом дециметре, например, при дефиците кислорода, обусловленном продолжительным подлёдным периодом на некоторых водных объектах. Повышение концентраций фенолов свидетельствует о загрязнении водного объекта.

Фенолы являются неустойчивыми веществами, они сравнительно легко окисляются химически и подвергаются биохимической деградации.

Вследствие этого даже в загрязнённых водах в существенных концентрациях они могут наблюдаться лишь при дефиците кислорода, при низких температурах, а также при отсутствии фенолразрушающих бактерий либо условий для их жизнедеятельности. Одним из наименее устойчивых является фенол, большинство его производных более устойчивы.

Попадание фенолов в природные воды оказывает неблагоприятное воздействие на гидрохимический режим водного объекта – уменьшается содержание кислорода, увеличивается цветность, окисляемость; в результате химической и биохимической деструкции фенолов могут образоваться соединения более токсичные, чем сами фенолы. Фенолы опасны для многих гидробионтов. При большой концентрации они проявляют токсическое действие.

Систематическое загрязнение воды фенолами даже при низких концентрациях приводит к появлению у рыб характерного фенольного привкуса, вследствие чего они теряют потребительскую ценность.

Предельно допустимая концентрация фенола в водах водных объектов рыбохозяйственного значения составляет 0,001 мг/дм^3. Предельно допустимая концентрация фенола для суммы летучих фенолов, придающих воде хлорфенольный запах при хлорировании, для вод водных объектов хозяйственно-питьевого водопользования составляет 0,001 мг/дм^3, при условии применения хлора для обеззараживания воды в процессе её очистки на водопроводных сооружениях или при определении условий сброса сточных вод, подвергающихся обеззараживанию хлором. В иных случаях допускается содержание суммы летучих фенолов в воде водных объектов в концентрациях 0,1 мг/дм^3.

Предельно допустимая концентрация фенола и его производных

Вещество	Предельно допустимая концентрация в воде водных объектов, мг/дм^3	
	Рыбохозяйственного значения	Хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования
Фенол (гидроксибензол)	0,001	0,001
2-метилфенол (о-крезол)	0,003	-
3-метилфенол (1-гидрокси-3-метилбензол)	-	0,004
4-метилфенол (1-гидрокси-4-метилбензол)	-	0,004
2-пропилфенол (1-гидрокси-2-пропилбензол)	-	0,01
4-пропилфенол (1-гидрокси-4-пропилбензол)	-	0,01
2-хлорфенол (1-гидрокси-2-хлорбензол)	0,0001	0,001
2,4,6-трихлорфенол (1-гидрокси-2,4,6-трихлорбензол)	0,0001	0,004
1,2-дигидроксибензол (пирокатехин)	-	0,1
1,3-дигидроксибензол (резорцин)	0,004	0,1
1,4-дигидроксибензол (гидрохинон)	0,001	0,2
2,6-диметилфенол	-	0,25
2,4-дихлорфенол	-	0,002

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

СУММАРНАЯ МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФЕНОЛОВ В ВОДАХ Методика измерений экстракционно-фотометрическим методом с 4-аминоантипирином

Дата введения – 2023–03–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) суммарной массовой концентрации фенолов в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 1,00 до 25,0 мкг/дм^3 в пересчёте на фенол экстракционно-фотометрическим методом с 4-аминоантипирином.

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 83–79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 84−76 Реактивы. Натрий углекислый 10-водный. Технические условия

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

ГОСТ 3118−77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760−79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3773−72 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 4166−76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия.

ГОСТ 4204−77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4206−75 Реактивы. Калий железосинеродистый. Технические условия

ГОСТ 4233−77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328−77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 5556−81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия

ГОСТ 5789−78 Реактивы. Толуол. Технические условия

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

ГОСТ 20015−88 Хлороформ. Технические условия

ГОСТ 20478−75 Реактивы. Аммоний надсернокислый. Технические условия

ГОСТ 22300−76 Реактивы. Эфиры этиловый и бутиловый уксусной кислоты. Технические условия

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

ГОСТ 27068−86 Реактивы. Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный. Технические условия

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

ГОСТ 29224−91 Посуда лабораторная стеклянная. Термометры жидкостные стеклянные лабораторные. Принципы устройства, конструирования и применения

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 55878−2013 Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия

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 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, приведённых в таблице 1.

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

Диапазон измерений суммарной массовой концентрации фенолов X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 1,00 до 25,0 включ.	$0,1+0,004\cdot X$	$0,18+0,042\cdot X$	$0,23+0,024\cdot X$	$0,44+0,085\cdot X$

Предел обнаружения суммарной массовой концентрации фенолов экстракционно-фотометрическим методом с 4-аминоантипирином составляет 0,7 мкг/дм^3.

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 Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, ПЭ-5300, ПЭ-5400, Unico 1201 и др.).

4.1.2 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.

4.1.3 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.

4.1.4 pH-метр или иономер любого типа (pH-150, pH-155, Экотест-2000, Анион-410 и др.) с электродами для измерения pH.

4.1.5 Стандартный образец состава раствора фенола в этаноле ГСО 7270−96 или ГСО 8714−2005 или ГСО 9915−2011 (далее – ГСО) с относительной погрешностью аттестованного значения 1,0 %.

4.1.6 Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770, вместимостью: 50 $см^3$ − 1 шт., 500 $см^3$ − 1 шт., 1000 $см^3$ − 2 шт.

4.1.7 Пробирки градуированные исполнения 2 или колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 1770, вместимостью 25 $см^3$ − 10 шт.

4.1.8 Пипетки градуированные 2-го класса точности, типа 1 и 3, исполнения 1 и 2 по ГОСТ 29227, вместимостью: 1 $см^3$ − 4 шт., 2 $см^3$ − 3 шт., 5 $см^3$ − 2 шт., 10 $см^3$ − 2 шт.

4.1.9 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29169, вместимостью 5 $см^3$ − 2 шт.

4.1.10 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770, вместимостью: 25 $см^3$ − 2 шт., 50 $см^3$ − 5 шт., 100 $см^3$ − 2 шт., 250 $см^3$ − 1 шт., 500 $см^3$ − 1 шт., 1000 $см^3$ − 2 шт.

4.1.11 Воронки делительные типа ВД, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 25336, вместимостью: 100 $см^3$ − 4 шт., 250 $см^3$ − 4 шт., 1000 $см^3$ − 5 шт.

4.1.12 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336, вместимостью: 50 $см^3$ – 5 шт., 100 $см^3$ – 1 шт., 600 $см^3$ – 2 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.13 Колбы конические Кн, исполнения 2 по ГОСТ 25336, вместимостью 2000 $см^3$ − 4 шт.

4.1.14 Стаканчики для взвешивания СВ-19/9, СВ-24/12 и СН 45/13 по ГОСТ 25336.

4.1.15 Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336 диаметром: 36 мм − 4 шт., 56 мм − 2 шт.

4.1.16 Пробирка исполнения 1 или 2 по ГОСТ 1770, вместимостью 10 $см^3$.

4.1.17 Флаконы аптечные для хранения экстрактов вместимостью 50 $см^3$ с завинчивающейся пробкой и плотным полиэтиленовым вкладышем.

4.1.18 Палочки стеклянные.

4.1.19 Посуда стеклянная (в том числе из тёмного стекла) и пластиковая для хранения проб и растворов реактивов вместимостью 0,05; 0,1; 0,5 и 1,0 $дм^3$.

4.1.20 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.21 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

4.1.22 Холодильник бытовой.

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

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Фенол по [1], ч.д.а. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Эфир бутиловый уксусной кислоты (бутилацетат) по ГОСТ 22300, х.ч.или ч.

4.2.3 Хлороформ по ГОСТ 20015, очищенный.

4.2.4 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328, ч.д.а.

4.2.5 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233, ч.д.а. или ч.

4.2.6 Натрий углекислый (карбонат натрия) по ГОСТ 83, или натрий углекислый 10-водный (карбонат натрия, декагидрат) по ГОСТ 84, ч.д.а.

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

4.2.8 Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773, ч.д.а.

4.2.9 Аммиак водный, концентрированный по ГОСТ 3760, ч.д.а.

4.2.10 Калий железосинеродистый (гексацианоферрат (III) калия) по ГОСТ 4206, ч.д.а., или аммоний надсернокислый (персульфат аммония) по ГОСТ 20478, ч.д.а.

4.2.11 4-Аминоантипирин по [2], ч.д.а.

4.2.12 Кислота соляная по ГОСТ 3118, ч.д.а.

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

4.2.14 Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный по ГОСТ Р 55878, любого сорта.

4.2.15 Толуол по ГОСТ 5789, ч.д.а.

4.2.16 Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) 5-водный, по ГОСТ 27068, ч.д.а.

4.2.17 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

4.2.18 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по [3].

4.2.19 Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556.

4.2.20 Универсальная индикаторная бумага (pH от 0 до 12) по [4].

4.2.21 Пленка тефлоновая или полиэтиленовая любого типа.

4.2.22 Стеклоткань или асбестовое полотно любого типа.

Примечание – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией и характеристиками, не ниже указанных в 4.2.

4.3 Дополнительное оборудование для очистки и регенерации растворителей

4.3.1 Установка для перегонки растворителей из стекла группы ТС (круглодонная колба типа К исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 $см^3$, 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 50 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 150 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С по [5].

4.3.2 Воронка делительная типа ВД исполнения 3 по ГОСТ 25336, вместимостью 1000 $см^3$.

4.4 Дополнительное оборудование для приготовления аттестованных растворов фенола АР1-Ф, АР2-Ф и АР3-Ф

4.4.1 Термометр лабораторный по ГОСТ 29224 с взаимозаменяемым конусом КШ 19/26 с диапазоном измерения температур до 200 °С и ценой деления не более 1 °С.

4.4.2 Колба круглодонная для перегонки типа КП, исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 19/26, ТХС по ГОСТ 25336 вместимостью 50 $см^3$.

4.4.3 Пробирки типа П1 по ГОСТ 25336, диаметром 12 мм, высотой 60 мм с резиновыми пробками диаметром 12,5 мм – 4 шт.

Примечание – Допускается использование оборудования, изготовленного по другой нормативно-технической документации, в том числе импортного, с характеристиками, не ниже указанных в 4.3 и 4.4.

5 Метод измерений

Определение суммарной массовой концентрации фенолов основано на экстракции фенолов из воды бутилацетатом, реэкстракции их щёлочью и образовании в реэкстракте окрашенных соединений при взаимодействии фенолов с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата (III) калия или персульфата аммония. Полученные соединения вновь экстрагируют бутилацетатом (или хлороформом).

Максимум оптической плотности экстракта полученного окрашенного комплекса наблюдается при 470 нм.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений суммарной массовой концентрации фенолов 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-му и 3-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 Вредно действующие вещества (хлороформ и бутилацетат) подлежат сбору и регенерации или утилизации в соответствии с установленными правилами.

6.5 Работу с кристаллическим фенолом проводят в вытяжном шкафу с использованием средств индивидуальной защиты - очков, резиновых перчаток и фартука. При попадании фенола на кожу его немедленно снимают ватным тампоном, обильно смоченным этиловым спиртом, затем тщательно промывают водой с мылом.

6.6 Оператор, использующий фенол кристаллический для приготовления градуировочного раствора, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности.

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.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Отбор проб для определения суммарной массовой концентрации фенолов 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. Пробы отбирают только в стеклянную посуду с завинчивающимися пробками. Объём отбираемой пробы не менее 1 $дм^3$.

9.1.2 Анализ проб выполняют не позднее 4 ч с момента отбора пробы. Если это невозможно, пробы хранят в течение суток в холодильнике при температуре не выше 5 °С.

Если полный анализ не может быть выполнен в указанное время, проводят экстракцию пробы бутилацетатом согласно разделу 10, при этом экстракт переносят в аптечный флакон вместимостью 50 $см^3$ с завинчивающейся пробкой и плотным полиэтиленовым вкладышем. Экстракт хранят в тёмном прохладном месте не более 1 мес.

9.2 Приготовление растворов

9.2.1 Аммонийно-аммиачный буферный раствор с pH (10,1±0,1)

В стакане вместимостью 600 $см^3$ растворяют 50 г хлорида аммония в 50 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 350 $см^3$ концентрированного раствора аммиака и перемешивают. Проверяют значение pH раствора с помощью pH-метра. Буферный раствор должен иметь pH (10,1±0,1), в противном случае требуемое значение pH устанавливают добавлением раствора аммиака (при pH менее 10,0), либо хлорида аммония или соляной кислоты (при pH более 10,2). На следующий день необходимо опять провести контроль pH и, при необходимости, довести его до нужного значения. Контроль следует осуществлять каждые 7 сут. Срок хранения раствора при комнатной температуре в герметично закрытой пластиковой посуде не ограничен.

9.2.2 Раствор 4-аминоантипирина, 2 %-ный

В стакане вместимостью 50 $см^3$ растворяют 0,5 г 4-амино-антипирина в 25 $см^3$ дистиллированной воды, фильтруют через бумажный фильтр «белая лента» и переносят в посуду из тёмного стекла. Раствор хранят в холодильнике в течение 7 сут, при комнатной температуре в тёмном месте не более 3 сут. Изменение окраски раствора является признаком его непригодности.

Для приготовления раствора можно использовать реактив, имеющий бледно-жёлтую или кремовую окраску (почти бесцветный). Если реактив имеет тёмно-жёлтую или бурую окраску, следует провести его очистку. Для этого в стакан вместимостью 50 $см^3$ помещают реактив

(не более 1/4 по высоте), приливают 30 см^3 толуола и хорошо перемешивают. Дают отстояться, сливают толуол и, при необходимости, повторяют промывание до тех пор, пока реактив не приобретёт бледно-жёлтую (кремовую) окраску. После окончательного удаления толуола сушат реактив в вытяжном шкафу, периодически перемешивая, до полного удаления толуола. Очищенный реактив хранят в холодильнике в плотно закрытой тёмной склянке.

9.2.3 Раствор окислителя

9.2.3.1 Раствор гексацианоферрата (III) калия, 8 %-ный

В стакане вместимостью 50 см^3 растворяют 2 г гексацианоферрата (III) калия в 25 см^3 дистиллированной воды, фильтруют через бумажный фильтр «белая лента» и переносят в склянку из тёмного стекла. Раствор хранят в холодильнике не более 7 сут, при комнатной температуре в тёмном месте не более 3 сут.

9.2.3.2 Раствор персульфата аммония, 20 %-ный

В стакане вместимостью 100 см^3 растворяют 10 г персульфата аммония в 40 см^3 дистиллированной воды. Полученный раствор нейтрализуют, добавляя от 1,5 до 2 см^3 концентрированного раствора аммиака, до нейтрального значения показателя кислотности (около 7 ед. pH) по универсальной индикаторной бумаге. Раствор хранят в тёмной склянке в холодильнике не более 10 сут.

9.2.4 Раствор соляной кислоты, 1:1

В термостойком стакане вместимостью 600 см^3 смешивают 250 см^3 дистиллированной воды и 250 см^3 концентрированной соляной кислоты. Срок хранения раствора в плотно закрытой склянке не ограничен.

9.2.5 Раствор серной кислоты, 1:1

В термостойком стакане вместимостью 600 см^3 смешивают, непрерывно перемешивая, 100 см^3 дистиллированной воды и 100 см^3 концентрированной серной кислоты. Срок хранения раствора в плотно закрытой склянке не ограничен.

9.2.6 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм^3

В термостойком стакане вместимостью 1000 см^3 растворяют 40 г гидроксида натрия в 1 дм^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора в плотно закрытой пластиковой посуде не более 6 мес.

9.2.7 Раствор гидроксида натрия, 5 моль/дм^3

В термостойком стакане вместимостью 600 см^3 растворяют 100 г гидроксида натрия в 500 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора в плотно закрытой пластиковой посуде не более 6 мес.

9.2.8 Раствор карбоната натрия, 0,1 моль/дм^3

В стакане вместимостью 1000 см^3 растворяют 10,6 г безводного карбоната натрия или 28,6 г декагидрата карбоната натрия в 1 дм^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора в плотно закрытой пластиковой посуде не ограничен.

9.2.9 Проверка и очистка растворителей

Чистоту растворителей (бутилацетата или хлороформа) оценивают по значению холостого опыта. Если при использовании очищенного 4-аминоантипирина и подготовленной по 9.3 дистиллированной воды оптическая плотность холостого опыта превышает 0,1 при 470 нм или 0,05 при 490 нм, бутилацетат следует очистить в соответствии с приложением А, а хлороформ – в соответствии с приложением Б; в противном случае – растворители допускается использовать без дополнительной очистки.

9.3 Подготовка дистиллированной воды для приготовления градуировочных растворов фенола

Дистиллированную воду для приготовления градуировочных растворов фенола и выполнения холостого опыта кипятят в конической колбе вместимостью 2000 см^3 в течение 30 мин, охлаждают под проточной водой до комнатной температуры. Допускается хранение кипячёной дистиллированной воды не более 1 сут в склянке с притёртой пробкой.

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.

9.4 Приготовление градуировочных растворов

9.4.1 Приготовление градуировочных растворов из ГСО

9.4.1.1 Для установления градуировочной зависимости при измерении суммарной массовой концентрации фенолов используют раствор фенола в этаноле. Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией фенола 1,00 мг/см^3.

9.4.1.2 Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу ГСО и её содержимое переносят в сухую пробирку. С помощью сухой пипетки с одной отметкой отбирают 5,0 см^3 образца и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят объём раствора до метки на колбе этиловым спиртом и перемешивают. Массовая концентрация фенола в полученном растворе составляет 100 мкг/см^3.

Градуировочный раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 1 мес.

9.4.1.3 Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 5,0 см^3 градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация фенола в полученном растворе составляет 1,00 мкг/см^3.

Градуировочный раствор № 2 используют в день приготовления.

9.4.2 Приготовление градуировочных растворов из аттестованных растворов

При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочных растворов использовать аттестованные растворы фенола, приготовленные из фенола кристаллического. Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложении В.

9.5 Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов в делительные воронки вместимостью 1000 см^3 помещают по 800 см^3 подготовленной по 9.3 дистиллированной воды, отмеренной мерным цилиндром вместимостью 1000 см^3, градуированными пипетками любого типа вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3 и пипеткой с одной отметкой вместимостью 20 см^3 приливают 0; 0,8; 1,6; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 20,0 см^3 градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией фенола 1,00 мкг/см^3. Массовая концентрация фенола в градуировочных образцах составит соответственно 0; 1,00; 2,00; 5,00; 7,50; 10,0; 12,5; 25,0 мкг/дм^3. Далее выполняют измерения согласно разделу 10, начиная со стадии добавления хлорида натрия.

Одновременно с градуировочными образцами анализируют холостую пробу, используя дистиллированную воду объёмом 800 см^3, подготовленную по 9.3.

Измеряют оптическую плотность холостой пробы и вычитают её из оптической плотности градуировочных образцов.

Градуировочную зависимость оптической плотности от массовой концентрации фенола рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при приготовлении нового буферного раствора или замене измерительного прибора.

9.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

9.6.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при использовании новых партий 4-аминоантипирина, гексацианоферрата (III) калия, персульфата аммония, бутилацетата и хлороформа, но не реже 1 раза в квартал. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 9.5 (не менее трёх образцов).

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

$$\left| X_г - C_г \right| \le 2 \cdot \sigma_R, \qquad (1)$$

где $X_г$ – результат контрольного измерения массовой концентрации фенола в градуировочном образце, мкг/дм^3;

$C_г$ – приписанное значение массовой концентрации фенола в градуировочном образце, мкг/дм^3;

σ_R – показатель воспроизводимости для концентрации $C_г$, мкг/дм^3, в соответствии с таблицей 1.

Если условие стабильности (1) 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 градуировочный образец вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость.

9.6.2 При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации фенола 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 Порядок выполнения измерений

10.1 Мерным цилиндром вместимостью 1000 $см^3$ отбирают 800 $см^3$ анализируемой пробы воды и помещают её в делительную воронку вместимостью 1000 $см^3$. В делительную воронку добавляют 40 г хлорида натрия и градуированной пипеткой вместимостью 2 $см^3$ вносят 1,5 $см^3$ раствора серной кислоты, 1:1. Круговыми движениями растворяют добавленную соль, после чего прибавляют 50 $см^3$ бутилацетата мерным цилиндром. Допускается добавление 40 г хлорида натрия мерным цилиндром вместимостью 50 $см^3$. Для этого предварительно соль взвешивают, переносят в сухой мерный цилиндр и делают метку на цилиндре, соответствующую объёму взвешенной соли. При последующих измерениях количество соли отмеривают мерным цилиндром.

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.

10.2 После расслоения фаз нижний водный слой сливают как можно полнее, затем круговыми движениями перемешивают экстракт и вновь удаляют отслоившуюся воду. Бутилацетатный экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, мерным цилиндром добавляют 50 $см^3$ гидроксида натрия, 1 моль/$дм^3$, и реэкстрагируют фенолы в течение 1,5 мин. После экстрагирования делительную воронку оставляют в штативе до полного расслоения смеси не менее чем на 10 мин.

10.3 После расслоения нижний водный слой переносят в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$, градуированной пипеткой вместимостью 10 $см^3$ приливают от 6 до 7 $см^3$ раствора соляной кислоты, 1:1, до значения показателя кислотности от 7 до 9 единиц pH по универсальной индикаторной бумаге. Градуированными пипетками вместимостью 2 и 1 $см^3$ приливают соответственно 2 $см^3$ буферного раствора, затем по 1 $см^3$ растворов 4-аминоантипирина и окислителя (раствора гексацианоферрата (III) калия по 9.2.3.1 или раствора персульфата аммония по 9.2.3.2), перемешивая пробу после добавления каждого раствора. Через 5 мин мерным цилиндром добавляют 23 $см^3$ бутилацетата (или хлороформа), закрывают делительную воронку пробкой, встряхивают и несколько раз выпускают избыточные пары растворителя, открывая кран или пробку. Экстрагируют окрашенное соединение в течение 1 мин.

10.4 При использовании бутилацетата после расслоения фаз нижний водный слой отбрасывают, а экстракт перемешивают круговыми движениями и ещё дают отстояться 3 мин. Вновь удаляют водную фазу, а экстракт фильтруют через слой ваты, предварительно смоченный

бутилацетатом, в градуированную пробирку (или мерную колбу) вместимостью 25 $см^3$. Объём экстракта доводят до 25 $см^3$ бутилацетатом, одновременно промывая вату, через которую фильтровали экстракт.

При использовании хлороформа после расслоения фаз нижний хлороформный экстракт сливают через слой ваты, предварительно смоченной хлороформом, в градуированную пробирку (или мерную колбу) вместимостью 25 $см^3$ и доводят объём экстракта до 25 $см^3$ хлороформом, одновременно промывая вату, через которую фильтровали экстракт.

10.5 Одновременно с пробами анализируют холостую пробу, используя дистиллированную воду объёмом 800 $см^3$, подготовленную по 9.3.

10.6 В тех случаях, когда при экстракции окрашенного соединения по 10.3 образуется очень стойкая эмульсия, не расслаивающаяся более 0,5 ч, экстракт из делительной воронки переносят в стакан вместимостью 50 $см^3$ и добавляют небольшими порциями при непрерывном перемешивании палочкой безводный сульфат натрия до тех пор, пока не образуется прозрачный экстракт, который осторожно сливают в градуированную пробирку (или мерную колбу) вместимостью 25 $см^3$. Сульфат натрия в стакане промывают два раза небольшим количеством бутилацетата (или хлороформа), который переносят в ту же градуированную пробирку (или мерную колбу). Объём экстракта доводят до 25 $см^3$ бутилацетатом (или хлороформом).

10.7 Оптическую плотность экстрактов измеряют на спектрофотометрах или фотометрах с непрерывной развёрткой спектра при длине волны 470 нм (на фотометрах, снабжённых светофильтрами – при длине волны от 470 до 490 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно того же растворителя, который применяли для экстракции по 10.3. Оптическую плотность холостой пробы вычитают из оптической плотности анализируемой пробы воды в соответствии с 11.1.

10.8 При выполнении измерений суммарной массовой концентрации фенолов в сильно загрязнённых и эмульгирующихся пробах воды рекомендуется пробу предварительно экстрагировать хлороформом. Для этого к пробе воды объёмом 800 $см^3$ в делительной воронке вместимостью 1000 $см^3$ добавляют с помощью мерного цилиндра 16 $см^3$ раствора гидроксида натрия, 5 моль/$дм^3$, и 40 г хлорида натрия. Круговыми движениями растворяют добавленную соль, после чего прибавляют 50 $см^3$ хлороформа мерным цилиндром вместимостью 50 $см^3$. Закрывают делительную воронку пробкой, встряхивают и несколько раз выпускают избыточные пары растворителя, открывая кран или пробку. Экстрагируют пробу воды в течение 2 мин. После расслоения фаз нижний хлороформный слой сливают, градуированной пипеткой вместимостью 10 $см^3$ добавляют к пробе воды 6 $см^3$ раствора

серной кислоты, 1:1, и далее выполняют измерения в соответствии с 10.1, начиная с добавления бутилацетата.

10.9 При промывании проб воды с повышенной минерализацией и (или) высокой жёсткостью на границе раздела фаз может образоваться объёмный осадок гидроксидов (или карбонатов), затрудняющий отделение хлороформа. В этом случае отделяют хлороформ до границы осадка, затем градуированной пипеткой вместимостью 10 $см^3$ приливают 4 $см^3$ раствора серной кислоты, 1:1, осторожно перемешивают пробу, не переворачивая и не встряхивая воронку. Отслоившийся хлороформ быстро удаляют, после этого приливают градуированной пипеткой оставшиеся 2 $см^3$ раствора серной кислоты и продолжают процедуру в соответствии с 10.1, начиная с добавления бутилацетата. Рекомендуется проверить значение показателя кислотности по универсальной индикаторной бумаге, которое должно составлять не более 2 единиц pH. При более высоких значениях добавить дополнительный объём раствора серной кислоты.

10.10 Мешающее влияние на измерение суммарной массовой концентрации фенолов могут оказать интенсивно окрашенные соединения кислотного характера, в частности нафтеновые кислоты при концентрации более 1 $мг/дм^3$ (в природных водах такие концентрации, как правило, не встречаются), а также гуминовые кислоты при концентрации более 2 $мг/дм^3$. Мешающее влияние нафтеновых и гуминовых кислот устраняют промыванием бутилацетатного экстракта перед реэкстракцией щелочью по 10.2 раствором карбоната натрия, 0,1 $моль/дм^3$. Для этого в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$ к бутилацетатному экстракту мерным цилиндром приливают 50 $см^3$ раствора карбоната натрия и экстрагируют в течение 1 мин. Далее бутилацетатный экстракт анализируют по 10.2.

Если в пробе присутствует активный хлор, сразу после отбора пробы его восстанавливают, добавляя тиосульфат натрия из расчёта не менее 0,1 г на 1 $дм^3$ пробы воды.

Примечание – Бутилацетатные и хлороформные экстракты после выполнения измерений, а также другие сливы бутилацетата и хлороформа собирают в отдельные склянку с надписью «Слив бутилацетата» и «Слив хлороформа», а затем регенерируют в соответствии с методиками, приведёнными в приложениях А и Б, или утилизируют согласно установленным правилам.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Рассчитывают оптическую плотность A_x, соответствующую суммарной массовой концентрации фенолов в анализируемой пробе воды

$$A_x = A - A_1, \quad (2)$$

где A – значение оптической плотности анализируемой пробы воды;

A_1 – значение оптической плотности холостой пробы.

11.2 Суммарную массовую концентрацию фенолов в анализируемой пробе воды в пересчёте на фенол X, мкг/дм^3, вычисляют по градуировочной зависимости согласно рассчитанному значению A_x.

12 Оформление результатов измерений

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

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

где $\pm \Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений для данной суммарной массовой концентрации фенолов, мкг/дм^3, в соответствии с таблицей 1.

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

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

где $\pm \Delta_л$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мкг/дм^3.

Примечание − Допустимо абсолютную погрешность результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12.3 Результаты измерения 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 процедуры измерений на основе оценки повторяемости результатов измерений и погрешности с применением образцов для контроля при реализации контрольной процедуры;

− контроль стабильности результатов измерений внутри лаборатории.

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для одного результата измерений в каждой серии проб, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части и выполняют измерение в соответствии с 10.1.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = \left| X_1 - X_2 \right| , \quad (5)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений суммарной массовой концентрации фенолов в пробе, мкг/дм^3.

13.2.3 Предел повторяемости r_n, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

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

где σ_r – показатель повторяемости для суммарной массовой концентрации фенолов, равной $(X_1 + X_2)/2$, мкг/дм^3 (см.таблицу 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_n . \quad (7)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (7) выполняют еще 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 контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля

13.3.1 В качестве образцов для контроля используют аттестованные растворы фенола, методика приготовления которых приведена в приложении Г. Для выполнения оперативного контроля следует выбирать образцы, в которых массовая концентрация фенола

наиболее близка к суммарной массовой концентрации фенолов в анализируемых пробах.

13.3.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путём сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.3.3 Результат контрольной процедуры $К_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = X - C, \quad (8)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации фенола в образце для контроля, мкг/дм^3;

C – значение массовой концентрации фенола в образце для контроля, мкг/дм^3.

13.3.4 Норматив контроля погрешности К, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К = \Delta_{лх}, \quad (9)$$

где $\Delta_{лх}$ – значение абсолютной погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации фенола в образце для контроля, мкг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчёта норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчётным путем по формуле $\Delta_{лх}=0{,}84\cdot\Delta_{х}$, где $\Delta_{х}$ – приписанное методике значение абсолютной погрешности, соответствующее массовой концентрации фенола в образце для контроля, мкг/дм^3.

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| К_к | \le К, \quad (10)$$

процедуру признают удовлетворительной.

13.3.6 При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10) 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 R, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R \ , \qquad (11)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости, мкг/дм^3, в соответствии с таблицей 1.

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
(рекомендуемое)

Очистка и регенерация бутилацетата

А.1 Дополнительное оборудование

А.1.1 Установка для перегонки растворителей из стекла группы ТС (круглодонная колба типа К исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 $см^3$, 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 50 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 150 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С по [5].

А.1.2 Воронка делительная типа ВД исполнения 3 по ГОСТ 25336 вместимостью 1000 $см^3$.

А.2 Очистка и регенерация бутилацетата

Отбирают порцию использованного или исходного загрязнённого бутилацетата объёмом около 500 $см^3$, помещают его в делительную воронку вместимостью 1000 $см^3$. Добавляют 100 $см^3$ раствора гидроксида натрия, 1 моль/$дм^3$, и встряхивают воронку в течение 3 мин. Если при этом раствор гидроксида натрия окрашивается, повторяют операцию до тех пор, пока он не останется бесцветным. Затем бутилацетат промывают дистиллированной водой. Для этого к бутилацетату в делительной воронке добавляют около 300 $см^3$ дистиллированной воды и встряхивают 2 мин. После расслоения фаз воду из воронки сливают, вновь добавляют такой же объём воды и повторяют промывание. Вода после второго промывания должна иметь значение pH от 6 до 7 по универсальной индикаторной бумаге. При необходимости продолжают промывку до достижения этого значения pH.

Очищенный бутилацетат фильтруют в круглодонную колбу для перегонки через комок ваты, на которую насыпают небольшое количество безводного сульфата натрия. Соединяют компоненты установки для перегонки, нагревают колбу на электроплитке с закрытой спиралью и перегоняют бутилацетат в стеклянную посуду, отбирая фракцию, кипящую при температуре 108 ˚С. Первые 100 $см^3$ отгона возвращают в слив, а остаток после отгонки (около 100 $см^3$) помещают в специальную посуду для последующей утилизации в соответствии с установленными правилами.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Регенерация хлороформа

Б.1 Дополнительное оборудование

Б.1.1 Установка для перегонки растворителей из стекла группы ТС (круглодонная колба типа К исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 $см^3$, 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 50 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 150 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С по [5].

Б.1.2 Воронка делительная типа ВД исполнения 3 по ГОСТ 25336 вместимостью 1000 $см^3$.

Б.2 Регенерация хлороформа

Б.2.1 Хлороформные экстракты после окончания анализа собирают в отдельную тёмную склянку с небольшим количеством дистиллированной воды и затем регенерируют. Для этого слив хлороформа объёмом от 250 до 300 $см^3$ помещают в делительную воронку, добавляют равный объём дистиллированной воды и встряхивают воронку 2 мин. После отстаивания хлороформ фильтруют через слой ваты или через три неплотных бумажных фильтра «белая лента» в круглодонную колбу для перегонки.

Б.2.2 Соединяют компоненты установки для перегонки. Нагревают колбу на электроплитке с закрытой спиралью и перегоняют хлороформ в стеклянную посуду, отбирая фракцию, кипящую при температуре от 60,5 °С до 62 °С. Первую порцию отгона, кипящую ниже 60,5 °С, возвращают в слив, а остаток после отгонки утилизируют в соответствии с установленными правилами. При необходимости повторяют перегонку еще раз, при этом первую порцию отгона и остаток после отгонки возвращают в слив.

Приложение В
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов фенола АР1-Ф, АР2-Ф, АР3-Ф для установления градуировочной характеристики приборов и контроля точности результатов измерений суммарной массовой концентрации фенолов экстракционно-фотометрическим методом

В.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов фенола, предназначенных для установления градуировочной характеристики приборов и контроля точности результатов измерений суммарной массовой концентрации фенолов в природных и очищенных сточных водах экстракционно-фотометрическим методом.

В.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице В.1.

Таблица В.1 − Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АР1−Ф	АР2−Ф	АР3−Ф
Аттестованное значение массовой концентрации фенола	1,00 мг/см^3	100 мкг/см^3	1,00 мкг/см^3
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации фенола (P=0,95)	±0,02 мг/см^3	±2 мкг/см^3	±0,02 мкг/см^3

В.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

В.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.

В.3.2 Термометр лабораторный по ГОСТ 29224, с взаимозаменяемым конусом КШ 19/26 с диапазоном измерения температур до 200 °С и ценой деления не более 1 °С.

В.3.3 Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770, вместимостью: 50 см^3 – 1 шт., 100 см^3 – 1 шт., 500 см^3 – 1 шт.

В.3.4 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29169, вместимостью 5см^3 – 2 шт.

В.3.5 Пипетка градуированная 2-го класса точности, типа 1, исполнения 1 по ГОСТ 29227, вместимостью 5 см^3.

В.3.6 Стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25336, вместимостью 600 см^3.

В.3.7 Стаканчик для взвешивания СВ-19/9 по ГОСТ 25336.

В.3.8 Воронка лабораторная типа В по ГОСТ 25336 диаметром 36 мм.

В.3.9 Колба круглодонная для перегонки типа КП, исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 19/26, ТХС по ГОСТ 25336, вместимостью 50 $см^3$.

В.3.10 Пробирки типа П1 по ГОСТ 25336, диаметром 12 мм, высотой 60 мм с резиновыми пробками диаметром 12,5 мм – 4 шт.

В.3.11 Палочка стеклянная.

В.3.12 Склянки для хранения аттестованных растворов вместимостью 50 $см^3$, 100 $см^3$ с завинчивающейся пробкой и плотным полиэтиленовым вкладышем или склянки с притертыми стеклянными пробками той же вместимости.

В.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

В.4.1 Фенол по [1], ч.д.а., с массовой долей основного вещества не менее 99,5 %.

В.4.2 Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный по ГОСТ Р 55878, любого сорта.

В.4.3 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

Примечание – Допускается использование стандартного образца состава фенола ГСО 7101-94 с относительной погрешностью аттестованного значения 0,20 %, представляющий собой индивидуальное вещество – фенол высокой степени чистоты, расфасованный в запаянные стеклянные ампулы.

В.5 Процедура приготовления аттестованных растворов фенола

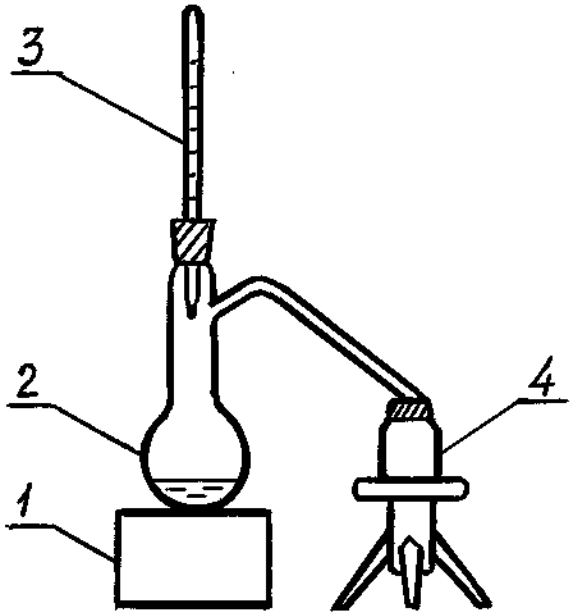
В.5.1 Очистка кристаллического фенола перегонкой

Для приготовления аттестованных растворов допускается использовать препарат фенола бесцветный или со слабо заметным розоватым оттенком (с массовой долей основного вещества не менее 98 %), при более интенсивной окраске фенол следует перегонять.

Установка для перегонки фенола изображена на рисунке В.1.

Для уменьшения теплообмена колбу для перегонки обматывают стеклотканью. В колбу помещают небольшое количество фенола (не более 10 г). Для удобства переноса фенола в колбу склянку с фенолом следует подогреть в тёплой воде (около 45 °С). При этом фенол начинает плавиться и нужное количество жидкого препарата переливают в колбу. Колбу нагревают. Первые три капли отгона отбрасывают, а следующие порции фенола собирают в пробирки. Пробирки плотно закрывают резиновыми пробками, обёрнутыми двойным слоем тонкой тефлоновой или полиэтиленовой плёнки, помещают в двойной полиэтиленовый пакет и хранят в холодильнике до появления розовой окраски фенола. Срок хранения не более 1 года.

Контроль температуры при перегонке фенола необязателен, однако для удобства можно вместо хорошо притёртой пробки закрыть колбу термометром со взаимозаменяемым конусом 19/26 с соответствующим диапазоном температур. Температура кипения фенола 182 °С.



1 – электроплитка; 2 – колба для перегонки;
3 – термометр; 4 – пробирка

Рисунок В.1 – Схема установки для очистки фенола перегонкой

В.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР1-Ф

Пробирку с кристаллическим фенолом нагревают в тёплой (около 45 °С) воде до расплавления. С помощью стеклянной палочки переносят по каплям расплавленный фенол в стаканчик для взвешивания СВ-19/9 и взвешивают 0,1000 г фенола с точностью до четвёртого знака после запятой. В стаканчик приливают пипеткой 5 см^3 этилового спирта и перемешивают чистой палочкой до растворения фенола. Количественно (по палочке) через воронку переносят раствор фенола в мерную колбу вместимостью 100 см^3, два раза ополаскивают стаканчик, палочку и воронку этиловым спиртом, доводят объём раствора до метки на колбе этиловым спиртом и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 1,00 мг/см^3.

При отборе навески фенола, отличной от значения 0,1000 г, концентрации и погрешности аттестованных растворов рассчитывают по В.6.

В.5.3 Приготовление аттестованного раствора АР2-Ф

Отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см^3 раствора АР1-Ф и переносят его в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят объём раствора до метки на колбе этиловым спиртом и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 100 мкг/см^3.

В.5.4 Приготовление аттестованного раствора АР3-Ф

Отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см^3 раствора АР2-Ф и переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 1,00 мкг/см^3.

В.6 Расчёт метрологических характеристик аттестованных растворов

В.6.1 Расчёт метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-Ф

В.6.1.1 Аттестованное значение массовой концентрации фенола в растворе АР1-Ф C_1, мг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m}{V_1}, \qquad (В.1)$$

где m – масса навески фенола, г;

V_1 – вместимость мерной колбы, см^3;

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

В.6.1.2 Аттестованное значение массовой концентрации фенола в растворе АР1-Ф равно

$$C_1 = \frac{1000 \cdot 0{,}1000}{100} = 1{,}00 \text{ мг/см}^3.$$

В.6.1.3 Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации фенола в аттестованном растворе АР1-Ф Δ_1, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2}, \qquad (В.2)$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества (фенола), приписанная реактиву квалификации «ч.д.а.», %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

В.6.1.4 Погрешность установления массовой концентрации фенола в аттестованном растворе АР1-Ф равна

$$\Delta_1 = 1{,}00 \cdot \sqrt{\left(\frac{2{,}0}{98}\right)^2 + \left(\frac{0{,}001}{0{,}1000}\right)^2 + \left(\frac{0{,}20}{100}\right)^2} = 0{,}02 \text{ мг/см}^3.$$

В.6.2 Расчёт метрологических характеристик аттестованного раствора АР2-Ф

В.6.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации фенола в растворе АР2-Ф C_2, мкг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{1000 \cdot C_1 \cdot V_2}{V_3}, \quad \text{(В.3)}$$

где V_2 − объём раствора АР1-Ф, отбираемый пипеткой, см^3;

V_3 − вместимость мерной колбы, см^3;

1000 – коэффициент перевода миллиграммов в микрограммы, мкг/мг.

В.6.2.2 Аттестованное значение массовой концентрации фенола в растворе АР2-Ф равно

$$C_2 = \frac{1000 \cdot 1{,}00 \cdot 5{,}0}{50} = 100 \text{ мкг/см}^3.$$

В.6.2.3 Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации фенола в аттестованном растворе АР2-Ф Δ_2, мкг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_3}}{V_3}\right)^2}, \quad \text{(В.4)}$$

где Δ_{V_2} − предельное значение возможного отклонения объёма V_2 от номинального значения, см^3;

Δ_{V_3} − предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

В.6.2.4 Погрешность установления массовой концентрации фенола в аттестованном растворе АР2-Ф равна

$$\Delta_2 = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}02}{1{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{5{,}0}\right)^2 + \left(\frac{0{,}12}{50}\right)^2} = 2 \text{ мкг/см}^3.$$

В.6.3 Расчёт метрологических характеристик аттестованного раствора АР3-Ф

В.6.3.1 Аттестованное значение массовой концентрации фенола в растворе АР3-Ф C_3, мкг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_4}{V_5}, \quad \text{(В.5)}$$

где V_4 − объём раствора АР2-Ф, отбираемый пипеткой, см^3;

V_5 – вместимость мерной колбы, см^3.

В.6.3.2 Аттестованное значение массовой концентрации фенола в растворе АР3-Ф равно

$$C_3 = \frac{100 \cdot 5{,}0}{500} = 1{,}00 \text{ мкг/см}^3.$$

В.6.3.3 Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации фенола в аттестованном растворе АР3-Ф Δ_3, мкг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_4}}{V_4}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_5}}{V_5}\right)^2}, \quad \text{(В.6)}$$

где Δ_{V_4} – предельное значение возможного отклонения объёма V_4 от номинального значения, см^3;

Δ_{V_5} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

В.6.3.4 Погрешность установления массовой концентрации фенола в аттестованном растворе АР3-Ф равна

$$\Delta_3 = 1{,}00 \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{5{,}0}\right)^2 + \left(\frac{0{,}50}{500}\right)^2} = 0{,}02 \text{ мкг/см}^3.$$

В.7 Требования безопасности

В.7.1 По степени воздействия на организм фенол и этиловый спирт относятся ко 2-му и 4-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

В.7.2 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

В.7.3 Работу с кристаллическим фенолом проводят в вытяжном шкафу с использованием средств индивидуальной защиты - очков, резиновых перчаток и фартука. При попадании фенола на кожу его немедленно удаляют ватным тампоном, обильно смоченным этиловым спиртом, затем тщательно промывают водой с мылом.

В.7.4 Оператор, использующий фенол кристаллический для приготовления аттестованного раствора АР1-Ф, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности.

В.8 Требования к квалификации исполнителей

Аттестованные растворы может готовить специалист с высшим или средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 1 года.

В.9 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации фенола, погрешности ее установления и даты приготовления.

В.10 Условия хранения

В.10.1 Аттестованный раствор АР1-Ф хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 6 мес.

В.10.2 Аттестованный раствор АР2-Ф хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 1 мес.

В.10.3 Аттестованный раствор АР3-Ф используют в день приготовления.

Приложение Г
(обязательное)

Методика приготовления образцов для контроля точности результатов измерений суммарной массовой концентрации фенолов в водах экстракционно-фотометрическим методом

Г.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления образцов для контроля (ОК), предназначенных для контроля точности результатов измерений суммарной массовой концентрации фенолов в природных и очищенных сточных водах экстракционно-фотометрическим методом.

Г.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики ОК приведены в таблице Г.1.

Таблица Г.1 − Метрологические характеристики ОК

Наименование характеристики	Значение характеристики для ОК					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Аттестованное значение массовой концентрации фенола, мкг/дм^3	1,00	2,00	5,0	10,0	15,0	25,0
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации фенола (P=0,95), мкг/дм^3	±0,02	±0,04	±0,1	±0,2	±0,3	±0,5

Г.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

Г.3.1 Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770, вместимостью 1000 см^3 – 2 шт.

Г.3.2 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29169, вместимостью: 5 см^3 – 1 шт., 10 см^3 – 1 шт., 25 см^3 – 1 шт.

Г.3.3 Пипетки градуированные 2-го класса точности, типа 1, исполнения 1 по ГОСТ 29227, вместимостью: 1 см^3 – 1шт., 2 см^3 – 1 шт.

Г.3.4 Колбы конические Кн, исполнения 2 по ГОСТ 25336, вместимостью 2000 см^3 − 2 шт.

Г.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

Г.4.1 Градуировочный (аттестованный) раствор с массовой концентрацией фенола 1,00 мкг/см^3, приготовленный из ГСО 7270–96 по 9.4.1.3 (или АРЗ-Ф по В.5.4).

Г.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

Г.5 Процедура приготовления образцов для контроля

Г.5.1 Приготовление ОК № 1

Отбирают градуированной пипеткой вместимостью 1 $см^3$ 1,0 $см^3$ раствора фенола с массовой концентрацией 1,00 $мкг/см^3$ и переносят его в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой, подготовленной по 9.3, и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 1,00 $мкг/дм^3$.

Г.5.2 Приготовление ОК № 2

Отбирают градуированной пипеткой вместимостью 2 $см^3$ 2,0 $см^3$ раствора фенола с массовой концентрацией 1,00 $мкг/см^3$ и переносят его в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой, подготовленной по 9.3, и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 2,00 $мкг/дм^3$.

Г.5.3 Приготовление ОК № 3

Отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 $см^3$ раствора фенола с массовой концентрацией 1,00 $мкг/см^3$ и переносят его в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой, подготовленной по 9.3, и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 5,0 $мкг/дм^3$.

Г.5.4 Приготовление ОК № 4

Отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 $см^3$ раствора фенола с массовой концентрацией 1,00 $мкг/см^3$ и переносят его в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой, подготовленной по 9.3, и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 10,0 $мкг/дм^3$.

Г.5.5 Приготовление ОК № 5

Отбирают пипетками с одной отметкой 10,0 $см^3$ и 5,0 $см^3$ раствора фенола с массовой концентрацией 1,00 $мкг/см^3$ и переносят его в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой, подготовленной по 9.3, и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 15,0 $мкг/дм^3$.

Г.5.6 Приготовление ОК № 6

Отбирают пипеткой с одной отметкой 25,0 см^3 раствора фенола с массовой концентрацией 1,00 мкг/см^3 и переносят его в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой, подготовленной по 9.3, и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 25,0 мкг/дм^3.

Примечание – Допускается приготовление ОК с массовой концентрацией фенола отличной от приведённых, но наиболее близкой к суммарной массовой концентрации фенолов в анализируемой пробе воды.

Г.6 Расчёт метрологических характеристик ОК

Г.6.1. Приписанное ОК значение массовой концентрации фенола C_i, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_i = \frac{C \cdot V_i}{V_к}, \qquad (Г.1)$$

где C – массовая концентрация фенола в градуировочном (или аттестованном) растворе, приготовленном по 9.4.1.3 (или по В.5.4), мкг/см^3;

V_i – объём градуировочного (аттестованного) раствора фенола, отбираемый пипеткой, см^3;

$V_к$ – вместимость мерной колбы, см^3.

Г.6.2 Расчет предела возможных значений погрешности приготовления i-того ОК для контроля точности результатов измерений массовой концентрации фенола Δ_i, мкг/дм^3, выполняют по формуле

$$\Delta_i = C_i \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_i}}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_к}}{V_к}\right)^2}, \qquad (Г.2)$$

где Δ – предел возможных значений погрешности установления массовой концентрации фенола в градуировочном (аттестованном) растворе, мкг/см^3;

Δ_{V_i} – предельное значение возможного отклонения объёма V_i от номинального значения, см^3;

$\Delta_{V_к}$ – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

Г.6.3 Погрешность приготовления ОК № 1 равна

$$\Delta_1 = 1{,}00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}02}{1{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}01}{1}\right)^2 + \left(\frac{0{,}80}{1000}\right)^2} = 0{,}02 \text{ мкг/дм}^3.$$

Массовая концентрация фенола в ОК № 1 отличается от приписанного значения не более чем на 0,02 мкг/дм^3.

Погрешность приготовления ОК № 2 равна

$$\Delta_2 = 2{,}00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}02}{1{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}02}{2}\right)^2 + \left(\frac{0{,}80}{1000}\right)^2} = 0{,}04 \text{ мкг/дм}^3.$$

Массовая концентрация фенола в ОК № 2 отличается от приписанного значения не более чем на 0,04 мкг/дм^3.

Погрешность приготовления ОК № 3 равна

$$\Delta_3 = 5{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}02}{1{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0{,}80}{1000}\right)^2} = 0{,}1 \text{ мкг/дм}^3.$$

Массовая концентрация фенола в ОК № 3 отличается от приписанного значения не более чем на 0,1 мкг/дм^3.

Погрешность приготовления ОК № 4 равна

$$\Delta_4 = 10{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}02}{1{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}80}{1000}\right)^2} = 0{,}2 \text{ мкг/дм}^3.$$

Массовая концентрация фенола в ОК № 4 отличается от приписанного значения не более чем на 0,2 мкг/дм^3.

Погрешность приготовления ОК № 5 равна

$$\Delta_5 = 15{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}02}{1{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{5}\right)^2 + \left(\frac{0{,}80}{1000}\right)^2} = 0{,}3 \text{ мкг/дм}^3.$$

Массовая концентрация фенола в ОК № 5 отличается от приписанного значения не более чем на 0,3 мкг/дм^3.

Погрешность приготовления ОК № 6 равна

$$\Delta_6 = 25{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}02}{1{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}06}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}80}{1000}\right)^2} = 0{,}5 \text{ мкг/дм}^3.$$

Массовая концентрация фенола в ОК № 6 отличается от приписанного значения не более чем на 0,5 мкг/дм^3.

Г.7 Требования безопасности

При приготовлении ОК соблюдают общие требования техники безопасности в химических лабораториях.

Г.8 Требования к квалификации исполнителей

ОК может готовить специалист с высшим или средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 1 года.

Г.9 Требования к маркировке

На колбу с ОК должна быть нанесена надпись с указанием номера, массовой концентрации фенола, погрешности ее установления и даты приготовления. Если ОК является шифрованным, на колбу наносят его условное обозначение, принятое в лаборатории.

Г.10 Условия хранения

ОК № 1, № 2 и № 3 используют в течение 3 ч с момента приготовления, ОК № 4, № 5 и № 6 – в течение рабочего дня. От момента приготовления до использования ОК хранят в тёмном прохладном месте в мерной колбе.

Библиография

[1]	Технические условия ТУ 2632-007-29483781−2008	Фенол кристаллический
[2]	Технические условия ТУ 6-09-3948−75	4-Аминоантипирин
[3]	Технические условия ТУ 6-09-1678–95	Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)
[4]	Технические условия ТУ 2642-054-23050963–2008	Бумага индикаторная
[5]	Технические условия ТУ 25-2021.007−88	Термометры лабораторные стеклянные с взаимозаменяемыми конусами

Ключевые слова: суммарная массовая концентрация, фенолы, природная вода, экстракционно-фотометрический метод, 4-аминоантипирин, калий железосинеродистый, аммоний надсернокислый, бутилацетат, хлороформ, экстракция

Лист регистрации изменений

Порядковый номер изменения	Номер страницы				Номер регистрации изменения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	изменённой	заменённой	новой	аннулированной			внесения изм.	введения изм.