

**МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ
РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

"УТВЕРЖДАЮ"



Уполномоченный Министра

В. Ф. Костин

26 августа 1995 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОБАХ
ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ЭКСТРАКЦИОННО-
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.**



ПНД Ф 14.1:2.16—95

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Москва 1995 г.
(издание 2004 г.)

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Минприроды РФ.

Главный метролог Минприроды РФ		А.А.Карпухин
Начальник ДМЗК		Г.М.Цветков



Разработчик: ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России – ФГУ «ФЦАМ» (ранее ГУАК Минприроды РФ и ФГУ «ЦЭКА» МПР России).

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 + ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.01.03.017/2004 в МВИ внесены изменения (Протокол № 1 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ» МПР России от 03.03.2004).

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает фотометрическую методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них синтетических поверхностно-активных веществ (катионных) при массовой концентрации от 0,05 до 0,5 мг/дм³.

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_R , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %
от 0,05 до 0,1 вкл.	27	9	13
св. 0,1 до 0,5 вкл.	23	8	11

Значения показателя точности методики используют при:

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

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика предназначена для определения массовой концентрации в пробах природных и очищенных сточных вод синтетических поверхностно-активных веществ (катионных) фотометрическим методом. Метод основан на образовании окрашенного соединения при взаимодействии катионных веществ с бромфеноловым синим, экстрагируемого хлороформом. Оптическую плотность измеряют при длине волны $\lambda = 416$ нм.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, оборудование и материалы:

3.1. Средства измерений, оборудование и материалы

3.1.1. Фотозлектроколориметр ФЭК-60 или любой другой, имеющий метрологические характеристики не хуже указанного.

3.1.2. Весы лабораторные 2 кл точности, ВЛР-200 по ГОСТ 24104-01.

3.1.3. Пипетки 1-2-2-5

1-2-2-10 по ГОСТ 29227-91

3.1.4. Колбы 2-50-2

2-100-2 по ГОСТ 1770-74

3.1.5. Цилиндры 1-25 по ГОСТ 1770-74

3.1.6. Кюветы с толщиной оптического слоя 30 мм.

3.1.7. Воронки В-25-38 ХС по ГОСТ 25336-82.

3.1.8. Воронки делительные ВД-1-250 ХС по ГОСТ 25336-82.

3.1.9. Пробирки ПЗ-25 ХС по ГОСТ 25336-82.

3.1.10. Стаканы Н-1-1000 ТХС;

Н-2-2000 ТХС по ГОСТ 25336-82.

3.1.11. Бумага универсальная индикаторная ТУ 6-09-1181-76.

3.1.12. ГСО 8068-94 состава цетилпиридиния хлористого (массовая доля основного вещества 97-100%, погрешность 1,5%)

3.2 Реактивы

- 3.2.1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- 3.2.2. Гидроксид натрия по ГОСТ 4328-77.
- 3.2.3. Лимонная кислота по ГОСТ 3652-69.
- 3.2.4. Соляная кислота по ГОСТ 3118-77.
- 3.2.5. Бромфеноловый синий по ТУ 6-09-4530-77.
- 3.2.6. Хлороформ по ТУ 6-09-4263-76.
- 3.2.7. Препарат того катионоактивного СПАВ, которое содержится в пробе.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

- 4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.
- 4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.
- 4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.
- 4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.
- 4.5. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим и средне-специальным образованием, имеющих навыки работы на спектрофотометре или фотозлектроколориметре и владеющих техникой экстракционно-фотометрического анализа.

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:
температура окружающего воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;
атмосферное давление (84-106) кПа (630-800 мм.рт.ст);

относительная влажность $(80 \pm 5)\%$;
частота переменного тока (50 ± 1) Гц;
напряжение в сети (220 ± 10) В.

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы.

7.1. Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра или фотоэлектроколориметра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

7.2. Приготовление вспомогательных растворов

7.2.1. Приготовление раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 1 моль/дм³.

На аналитических весах взвешивают 40,00 г гидроксида натрия и растворяют в 1 дм³ свежeproкипяченной и охлажденной воды.

7.2.2. Приготовление раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм.

На аналитических весах взвешивают 0,40 г гидроксида натрия и растворяют в 1 дм³ свежeproкипяченной и охлажденной воды.

7.2.3. Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³.

6,4 см³ соляной кислоты осторожно, небольшими порциями, перемешивая, вливают в воду. После охлаждения доводят объем раствора до 1 дм³ водой и перемешивают.

7.2.4. Приготовление цитратного буферного раствора.

Растворяют 21,00 г лимонной кислоты в 200 см³ раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 1 моль/дм³ и разбавляют водой до 1 дм³. Отобрав 309 см³ полученного раствора, разбавляют его раствором соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ до 1 дм³.

7.2.5. Приготовление раствора бромфенолового синего.

На аналитических весах взвешивают 0,150 г бромфенолового синего, растворяют в 200 см³ раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³ и к полученному раствору приливают 42 см³ р-ра соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³.

7.3. Приготовление аттестованных растворов СПАВ

7.3.1. Приготовление основного градуировочного раствора катионных ПАВ концентрацией 1000 мг/дм³.

Основной градуировочный раствор катионных ПАВ готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой инструкцией.

В случае отсутствия ГСО на аналитических весах взвешивают 1,00 г того катионного ПАВ, которое содержится в пробе. Растворяют при нагревании в дистиллированной воде. Охлаждают до комнатной температуры и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

7.3.2. Приготовление промежуточного градуировочного раствора катионных ПАВ концентрацией 50 мг/дм³.

10 см³ основного градуировочного раствора (по п.7.3.1) вносят в мерную колбу вместимостью 200 см³ и доводят дистиллированной водой до метки.

Срок хранения раствора 2 месяца.

7.3.3. Приготовление рабочего градуировочного раствора катионных ПАВ концентрацией 5 мг/дм³.

10 см³ промежуточного градуировочного раствора (по п.7.3.2) вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки.

Раствор готовят в день проведения анализа.

7.4. Градуировка прибора

Для построения градуировочных кривых необходимо приготовить образцы для градуировки анализируемых компонентов с концентрациями примерно 0,05-0,5 мг/дм³. Условия анализа, его проведение должны соответствовать описанным в пунктах 6 и 9.

Состав и количество образцов для построения градуировочного графика приведены в таблице 2.

Погрешность обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки не превышает 3,2 % .

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Аликвотная часть градуировочного раствора катионоактивных ПАВ - конц. 5 мг/дм ³ , помещаемая в мерную колбу вместимостью 100 см ³ , (см ³)	Массовая концентрация катионоактивных ПАВ в градуировочных растворах, мг/дм ³
1	0,0	0,00
2	1,0	0,05
3	2,0	0,10
4	3,0	0,15
5	4,0	0,20
6	6,0	0,30
7	8,0	0,40
8	10,0	0,50

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – величину концентрации вещества в мг/дм³.

7.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проверяют не реже одного раза в месяц или при смене партии реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

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

$$| X - C | \leq 1,96\sigma_{R_i},$$

где X – результат контрольного измерений массовой концентрации катионных ПАВ в образце для градуировки, мг/дм³;

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

σ_{R_i} – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_i} = 0,84 \sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

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

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

8. ОТБОР ПРОБ, ИХ КОНСЕРВИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб"⁶⁾.

Если на поверхности водоема наблюдается пена, то при отборе пробы следует не допускать, чтобы она попала в пробу.

СПАВ - неустойчивый компонент и его определение следует проводить вскоре после отбора пробы. Если это невозможно, пробу консервируют прибавлением 2-4 см³ хлороформа на 1 дм³ исследуемой воды и хранят при температуре 3-5°С 2-3 суток.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений массовых концентраций СПАВ (катионоактивных) в пробах природных и очищенных сточных вод выполняют следующие операции:

100 см³ пробы природной или очищенной сточной воды помещают в делительную воронку вместимостью 250 см³. Прибавляют 10 см³ цитратного буферного раствора, 5 см³ раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³, измеряют рН (значение рН анализируемого раствора должно быть = 2, при котором бромфеноловый синий имеет желтую окраску), добавляют 2 см³ раствора бромфенолового синего и 50 см³ хлороформа.

Взбалтывают 3 минуты равномерно, но не слишком сильно. Полученный хлороформный экстракт фильтруют через фильтровальную бумагу, предварительно смоченную хлороформом, отбрасывая первые 5 см³ фильтрата. Измеряют оптическую плотность оставшегося раствора при длине волны $\lambda=416$ нм.

Раствором сравнения служит хлороформ.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

10.1. Обработку результатов анализа массовых концентраций СПАВ

проводят по формуле:
$$X = \frac{a * 100}{V},$$

где a – массовая концентрация катионных ПАВ, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;

100 – объем, до которого доводят пробу анализируемой воды, см³;

V – объем пробы, взятый для анализа, см³.

10.2. Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

Таблица 3

Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, (ПАВ катионные в расчете на цетилапиридиний-ион), мг/дм ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
св. 0,05 до 0,1 вкл.	36
от 0,1 до 0,5 вкл.	31

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

11.1. Результат анализа X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, $P=0,95$,

где Δ - показатель точности методики.

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

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_*$, $P=0,95$, при условии $\Delta_* < \Delta$, где

X - результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики,

$\pm \Delta_*$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

11.2. В том случае, если массовая концентрация КПАВ в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы их массовая концентрация соответствовала регламентированному диапазону.

Результат анализа X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta'$, $P=0,95$,

где $\pm \Delta'$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину погрешности взятия аликвоты.

12. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

12.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = \left| X' - X - C_d \right|$$

где X' – результат анализа массовой концентрации катионных ПАВ в пробе с известной добавкой,

X – результат анализа массовой концентрации катионных ПАВ в исходной пробе.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{л, X'}^2 + \Delta_{л, X}^2},$$

где $\Delta_{л, X'}$, $\Delta_{л, X}$ – значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации КПАВ в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_{\kappa} \leq K \quad (1)$$

При невыполнении условия (1) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_{κ} с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_{κ} рассчитывают по формуле:

$$K_{\kappa} = |C' - C|$$

где C' – результат анализа массовой концентрации катионных ПАВ в образце для контроля;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_{\kappa},$$

где $\pm \Delta_{\kappa}$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_{\kappa} \leq K \quad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ**

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красномаршальская, 4, каб. 224

Факс: (3432) 502-117
Телефон: (3432) 502-295
E-mail: panova@psim.ru

Dept. 224, A. Kremarmarskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia

Факс: (3432) 502-117
Phone: (3432) 502-295
E-mail: panova@psim.ru

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.017 / 2004
CERTIFICATE**

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовой концентрации катионных поверхностно-активных веществ в пробах природных и очищенных сточных вод экстракционно-фотометрическим методом.

разработанная ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва).

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 5.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.

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

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений (ПАВ катионные в расчете на цетилапиридиний-ион), мг/дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ _r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ _R , %
от 0.05 до 0.1 вкл.	27	9	13
св. 0.1 до 0.5 вкл.	23	8	11

2. Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений (ПАВ катионные в расчете на цетилапиридиний-ион), мг/дм ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0.05 до 0.1 вкл.	36
св. 0.1 до 0.5 вкл.	31

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритмы оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства: 02.03.2004

Зам. директора по научной работе

И.Е.Добровинский

