

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Метод определения содержания нефтепродуктов

Издание официальное

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды» (НПФ «Люмэкс», ГУП ЦИКВ)

ВНЕСЕН Управлением продукции сельскохозяйственного производства, пищевой, легкой и химической промышленности Госстандарта России

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 21 августа 2001 г. № 339-ст

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© ИПК Издательство стандартов, 2001

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

Границу абсолютной погрешности Δ вычисляют по формуле

$$\Delta = \frac{\delta X}{100}, \quad (6)$$

где δ — относительная погрешность определения нефтепродуктов (таблица 1).

Численное значение результата определения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение границы абсолютной погрешности.

8 Характеристика погрешности измерений

8.1 Границы допускаемой относительной погрешности результатов определения концентрации нефтепродуктов в пробе воды при доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измеряемой концентрации нефтепродуктов, мг/дм ³	Границы относительной погрешности $\pm \delta$, %
От 0,05 до 0,5 включ.	50
Св. 0,5 до 50,0 включ.	25

8.2 Нормативы оперативного контроля воспроизводимости D при доверительной вероятности 0,95 и погрешности K при доверительной вероятности 0,90 приведены в таблице 2.

Таблица 2

Диапазон измеряемой концентрации нефтепродуктов, мг/дм ³	D , %	K , %
От 0,05 до 0,5 включ.	65	42
Св. 0,5 до 50,0 включ.	35	21

8.3 Правила контроля воспроизводимости и погрешности измерений приведены в приложении Б.

9 Оформление результатов измерений

Полученные результаты регистрируют в протоколе, в котором указывают:

- обозначение настоящего стандарта;
- порядковый номер пробы;
- отклонения при проведении определения, если таковые имелись, и факторы, отрицательно влияющие на результаты анализа;
- дату отбора пробы и анализа;
- результат измерения;
- фамилию исполнителя.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

Порядок хранения и использования экстрагентов

А.1 Экстрагент необходимо хранить в стеклянной бутылке из темного стекла с завинчивающейся пробкой. Под пробку помещают прокладку из металлической фольги или фторопласта. Запрещается использовать резиновые пробки и прокладки из полимерных материалов, за исключением фторопласта. Прокладку предварительно промывают экстрагентом.

А.2 Необходимо принимать все меры для исключения дополнительного загрязнения экстрагента. Запрещается погружать пипетки в бутылку с экстрагентом. Экстрагент необходимо наливать в чисто вымытую промежуточную емкость (цилиндр или стаканчик). Остатки экстрагента из промежуточной емкости нельзя сливать обратно в бутылку.

А.3 Вся посуда, соприкасающаяся с экстрагентом, должна быть предварительно проверена на чистоту по 5.4.2 настоящего стандарта.

А.4 В процессе транспортирования экстрагента и посуды к месту отбора проб необходимо исключить контакт с любыми, не проверенными на чистоту, материалами. Предпочтительно использовать проверенный на чистоту стеклянный цилиндр, верхняя часть цилиндра и пипетки должна быть закрыта полиэтиленовым мешком во избежание загрязнения.

А.5 Перед консервированием пробы на месте отбора проб пипетку дважды ополаскивают небольшим объемом экстрагента. Экстрагент всегда сливают с одной стороны бутылки, например со стороны этикетки. Перед упаковкой пипетки и промежуточной емкости для транспортирования их высушивают во избежание контакта экстрагента с упаковочным материалом.

А.6 Экстрагент, использованный при консервации, в обязательном порядке, направляют в лабораторию одновременно с пробами и для проверки его на отсутствие загрязнений и идентичности с экстрагентом, используемым для анализа. Для этого регистрируют спектр поглощения экстрагента, использованного для консервации проб относительно экстрагента той же партии, хранящегося в лаборатории, в кюветках максимальной толщиной поглощающего слоя. Если в спектре регистрируют пики поглощения, характерные для нефтепродуктов, это свидетельствует о загрязнении экстрагента в процессе транспортирования и консервирования на месте отбора проб. В этом случае всю партию законсервированных проб бракуют.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(рекомендуемое)

Контроль воспроизводимости и погрешности измерений

Б.1 Контроль воспроизводимости

Б.1.1 Для контроля воспроизводимости сравнивают результаты определений в одной и той же пробе, выполненных по методу настоящего стандарта разными исполнителями или одним исполнителем, но в разное время.

Б.1.2 За образец для контроля принимают реальную пробу воды. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, предусмотренному в настоящем стандарте. Пробу подкисляют раствором соляной или серной кислоты согласно 4.3 настоящего стандарта. Отобранный объем интенсивно перемешивают и делят на две равные части, переливая в две бутылки, подготовленные в соответствии с 5.4 настоящего стандарта. Затем каждую пробу анализируют в соответствии с требованиями настоящего стандарта.

Б.1.3 Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$\frac{200 |X_1 - X_2|}{|X_1 + X_2|} \leq D, \quad (\text{Б.1})$$

где X_1, X_2 — результаты анализа пробы, полученные по Б.1.2, мг/дм³;

D — норматив воспроизводимости по таблице 2 настоящего стандарта, %.

Если условие не выполняется, процедуру контроля повторяют. При повторном получении отрицательного результата выясняют причины неудовлетворительных результатов контроля и устраняют их.

Б.2 Контроль погрешности

Б.2.1 Погрешность результатов измерений контролируют с использованием образцов для контроля, приготовленных из ГСО содержания нефтепродуктов в водорастворимой матрице (аттестованная масса нефтепродуктов в образце от 0,05 до 5,0 мг, допускаемая погрешность ± 2 %).

Б.2.2 Образец для контроля готовят растворением стандартного образца в измеренном объеме дистиллированной воды в точном соответствии с инструкцией по применению ГСО. Концентрацию нефтепродуктов в образце для контроля c_k , мг/дм³, вычисляют по формуле

$$c_k = \frac{m}{V_n}, \quad (\text{Б.2})$$

где m — аттестованная масса нефтепродуктов в стандартном образце, мг;

V_n — объем дистиллированной воды, использованный для приготовления образца для контроля, дм³.

Б.2.3 Для приготовления образца для контроля допускается использовать градуировочный раствор нефтепродуктов по 5.2.2 или ГСО состава раствора нефтепродуктов в четыреххлористом углероде. Отбирают объем V_i , см³, градуировочного раствора или указанного ГСО состава раствора нефтепродуктов и вносят в дистиллированную воду. Концентрацию нефтепродуктов c_k , мг/дм³, в образце для контроля вычисляют по формуле

$$c_k = \frac{c_i V_i}{1000 \cdot V_n}, \quad (\text{Б.3})$$

где V_n — объем дистиллированной воды, использованный для приготовления образца для контроля, дм³;

c_i — концентрация градуировочного раствора или ГСО состава раствора нефтепродуктов в четыреххлористом углероде, использованного для приготовления образца для контроля, мг/дм³.

Б.2.4 Анализируют образец (Б.2.2 или Б.2.3) в соответствии с методом настоящего стандарта, получая результат анализа X , мг/дм³. Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$|X - c_k| \leq 0,01 K c_k, \quad (\text{Б.4})$$

где c_k — концентрация нефтепродуктов в образце для контроля (Б.2.2 или Б.2.3), мг/дм³;

K — норматив контроля погрешности по таблице 2 настоящего стандарта, %.

Б.2.5 При концентрации нефтепродуктов в образце для контроля менее $0,5 \text{ мг/дм}^3$ проводят анализ холостой пробы. Для этого отбирают дистиллированную воду, использованную для приготовления образца для контроля, в том же объеме, что и для приготовления образца для контроля. Анализируют холостую пробу в соответствии с методом настоящего стандарта. Найденную концентрацию нефтепродуктов в холостой пробе вычитают из результатов анализа по Б.2.4. Полученное значение принимают за окончательный результат анализа образца для контроля.

Б.2.6 Если условие (Б.4) не выполняется, процедуру контроля повторяют. При повторном получении отрицательного результата выясняют причины неудовлетворительных результатов контроля и устраняют их.

Ключевые слова: питьевая вода, нефтепродукты, определение содержания, ИК-спектрофотометрический метод

Редактор *Р.С. Федорова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.Н. Капуркина*
Компьютерная верстка *О.В. Арсеновой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 05.09.2001. Подписано в печать 16.10.2001. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,20.
Тираж 1200 экз. С 2332. Зак. 973.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
<http://www.standards.ru> e-mail: info@standards.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 103062, Москва, Лялин пер., 6:
Плр № 080102

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы	2
4 Отбор проб	3
5 Порядок подготовки к проведению измерения	3
6 Порядок проведения измерения	6
7 Обработка результатов измерений	7
8 Характеристика погрешности измерений	8
9 Оформление результатов измерений	8
Приложение А Порядок хранения и использования экстрагентов	9
Приложение Б Контроль воспроизводимости и погрешности измерений	10

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Метод определения содержания нефтепродуктов

Drinking water. Method for determination of oil products content

Дата введения 2001—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает ИК-спектрометрический метод измерения концентрации эмульгированных и растворенных алифатических, алициклических и ароматических углеводородов (нефтепродуктов) от 0,05 до 50 мг/дм³ в питьевой воде и воде источников хозяйственно-питьевого водоснабжения.

Метод основан на извлечении нефтепродуктов из проб воды экстрагентом, хроматографической очистке экстракта от полярных соединений на колонке с сорбентом, регистрации интенсивности спектра поглощения С-Н связей в СН₂- и СН₃-группах алифатических, алициклических углеводородов и боковых цепей ароматических углеводородов и СН-группах ароматического кольца в инфракрасной (ИК) области спектра в диапазоне волновых чисел от 2700 до 3150 см⁻¹ и определения концентрации нефтепродуктов по оптической плотности или площади спектра.

Метод не применим при концентрации нефтепродуктов в пробах менее 0,5 мг/дм³, если в пробе содержатся углеводороды, не входящие в состав нефти и продуктов ее переработки в концентрации более 1 мг/дм³. При концентрации нефтепродуктов в пробе 0,5 мг/дм³ и более допустимо присутствие до 5 мг/дм³ указанных углеводородов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
- ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия
- ГОСТ 4166—76 Реактивы. Натрий сернистый. Технические условия
- ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия
- ГОСТ 4233—77 Натрий хлористый. Технические условия
- ГОСТ 5556—81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия
- ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия
- ГОСТ 7328—82 Меры массы общего назначения и образцовые. Технические условия
- ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
- ГОСТ 14919—83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия
- ГОСТ 19908—90 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия
- ГОСТ 20288—74 Углерод четыреххлористый. Технические условия
- ГОСТ 23844—79 Хладон 113. Технические условия

ГОСТ 24104—88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

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

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

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

ГОСТ Р 51593—2000 Вода питьевая. Отбор проб

3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Одно- или двухлучевой прибор, измеряющий спектр поглощения жидких образцов в диапазоне от 2700 до 3150 см⁻¹ (ИК-спектрофотометр, ИК-спектрометр или фотометр, в том числе с фурье-преобразованием измеряемого сигнала) и спектральным разрешением не хуже 5 см⁻¹ или ИК-фотометрический анализатор содержания нефтепродуктов, измеряющий оптическую плотность в области (2930 ± 70) см⁻¹.

Примечание — Приборы, имеющие спектральное разрешение хуже 5 см⁻¹, и анализаторы содержания нефтепродуктов в жидкости применяются только в тех случаях, когда в нефтепродуктах, загрязняющих пробу, массовая доля ароматических соединений не превышает 40 %.

Кюветы толщиной поглощающего слоя 2—5 см с герметичными крышками. Окна кювет должны быть изготовлены из материала, прозрачного в указанном спектральном диапазоне: кварца, фторидов кальция (флюорита), бария, лития или хлорида натрия. Кварц, как наиболее устойчивый по отношению к воде, предпочтительнее.

Государственный стандартный образец (ГСО) состава раствора нефтепродуктов (смесь 37,5 % гексадекана, 37,5 % изооктана и 25 % бензола) в четыреххлористом углероде (аттестованная концентрация нефтепродуктов 50 мг/см³; погрешность аттестованного значения не более ± 4 %).

ГСО состава нефтепродуктов в водорастворимой матрице (аттестованное значение массы нефтепродуктов 0,05; 0,5 и 5,0 мг; погрешность аттестованного значения не более ± 2 %).

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104, 2-го класса точности, наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Меры массы по ГОСТ 7328.

Колбы мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770 с притертой пробкой.

Цилиндры мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770.

Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности по ГОСТ 29169.

Пипетки градуированные 2-го класса точности по ГОСТ 29227.

Воронки делительные по ГОСТ 25336, вместимостью 1—2 дм³. Шлифованные поверхности крана и пробки не должны иметь смазки. Кран и пробка могут быть фторопластовыми.

Колбы плоскодонные по ГОСТ 25336, типа П-1.

Экстрактор любого типа со скоростью вращения не менее 1500 мин⁻¹.

Емкости стеклянные с пришлифованными или фторопластовыми пробками или закручивающимися крышками с прокладками из металлической фольги или фторопласта для отбора и хранения проб.

Установка для перегонки экстрагента, состоящая из круглодонной колбы типа К-1 по ГОСТ 25336, дефлегматора по ГОСТ 25336, холодильника типа ХТП или ХШ по ГОСТ 25336, аллонжа АИ по ГОСТ 25336, приемной колбы типа К-1 или П-1 по ГОСТ 25336. Элементы установки соединяются нормальными шлифами.

Воронка лабораторная по ГОСТ 25336.

Стаканы термостойкие по ГОСТ 25336, исполнения В-1.

Чашки фарфоровые по ГОСТ 9147 или чашки кварцевые по ГОСТ 19908.

Эксикаторы по ГОСТ 25336.

Колбы конические типа Кн-1 по ГОСТ 25336 с пришлифованной пробкой.

Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336.

Колонка стеклянная хроматографическая внутренним диаметром 10—15 мм, длиной 100—200 мм, нижний конец оттянут до внутреннего диаметра 1—3 мм.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Экстрагент: четыреххлористый углерод по ГОСТ 20288 или 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан (хладон П13) по ГОСТ 23844.

Примечание — Применяемые экстрагенты, особенно четыреххлористый углерод, ядовиты, при работе с ним нужны предельное внимание и осторожность, все операции проводят в вытяжном шкафу, имеющем нижний воздухозабор, используя перчатки из полиэтилена или другого материала, не разрушающегося данными экстрагентами.

Сорбент: оксид алюминия для хроматографии, 0,10—0,25 мм.

Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166, х. ч. или ч. д. а.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, х. ч. или ч. д. а.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 или серная кислота по ГОСТ 4204, х. ч.

Уголь активированный.

Стекловата или вата хлопковая по ГОСТ 5556.

Устройство для нагревания колб или плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

Бумага индикаторная универсальная.

Холодильник бытовой любой марки.

Муфельная печь для прокаливания при температуре 500—600 °С.

Сушильный шкаф, обеспечивающий рабочую температуру до 200 °С.

4 Отбор проб

4.1 Общие требования к отбору проб — по ГОСТ Р 51592 и ГОСТ Р 51593. Для отбора, хранения и транспортирования проб используют только стеклянные бутылки. Подготовка посуды — по 5.4.

4.2 Объем пробы 2 дм³ при ожидаемой концентрации нефтепродуктов от 0,05 до 0,5 мг/дм³; 1 дм³ — при ожидаемой концентрации свыше 0,5 до 2,0 мг/дм³ и 0,5 дм³ — при ожидаемой концентрации свыше 2,0 мг/дм³.

4.3 Определение нефтепродуктов в пробах проводят в течение 4 ч с момента отбора пробы. Пробы, подкисленные раствором соляной или серной кислоты до рН ≤ 2 (контроль по универсальной индикаторной бумаге), хранят при температуре не выше 6 °С в течение 24 ч. При невозможности проведения анализа в указанный срок или при высоком содержании в пробе нефтепродуктов (явный запах нефтепродуктов, появление пленки после отстаивания пробы в течение нескольких часов) подкисленную пробу консервируют. Для этого на каждые 0,5 дм³ пробы добавляют 2—3 см³ применяющегося при анализе экстрагента и интенсивно перемешивают. Законсервированные пробы хранят в герметичной стеклянной емкости при температуре не выше 6 °С в течение одного месяца. Объем добавленного экстрагента учитывают при дальнейшем анализе пробы. Подготовка экстрагента — по 5.5.

Порядок хранения и использования экстрагента изложен в приложении А.

5 Порядок подготовки к проведению измерения

5.1 Приготовление вспомогательных растворов и реактивов

5.1.1 Раствор соляной или серной кислоты, разбавленной 1 : 1, готовят: определенный объем концентрированной соляной или серной кислоты осторожно, порциями, при сильном перемешивании добавляют к такому же объему дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

5.1.2 Безводный сернокислый натрий, готовят: сернокислый натрий выдерживают в сушильном шкафу при 120—150 °С в течение 5—6 ч, охлаждают и хранят в герметичном сосуде.

5.2 Приготовление градуировочных растворов

5.2.1 Раствор нефтепродуктов в экстрагенте концентрации 500 мг/дм³, готовят: 1,0 см³ ГСО состава раствора нефтепродуктов в четыреххлористом углероде концентрации 50 мг/см³ переносят в сухую мерную колбу вместимостью 100 см³ и разбавляют до метки экстрагентом, применяемым при экстракции нефтепродуктов из проб. Срок хранения раствора — 6 мес при 4—6 °С.

5.2.2 Растворы нефтепродуктов в экстрагенте концентрации 5, 10, 25, 50 и 100 мг/дм³, готовят: в пять мерных колб вместимостью 100 см³ помещают 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 и 20,0 см³ раствора нефтепродуктов массовой концентрации 500 мг/дм³ по 5.2.1 и разбавляют до метки экстрагентом, применяемым для анализа. Срок хранения растворов — 2 мес при 4—6 °С. Растворы готовят заново в случае смены партии экстрагента.

5.3 Подготовка и контроль чистоты кювет

5.3.1 Кювету не менее трех раз ополаскивают экстрагентом, заполняют им и помещают в измерительный канал прибора. Регистрируют интенсивность спектра поглощения экстрагента в области 2750—3150 см⁻¹. После этого кювету вновь заполняют порцией экстрагента и регистрируют интенсивность спектра поглощения. Если наблюдается уменьшение интенсивности спектра поглощения по сравнению с первым измерением, операцию промывания кюветы повторяют до получения одинаковых показаний прибора при двух последовательных измерениях. После этого кювету плотно закрывают крышкой и используют в качестве кюветы для канала сравнения.

5.3.2 Кювету, помещаемую в канал образца, ополаскивают как указано в 5.3.1. Для контроля чистоты кюветы регистрируют оптическую плотность в диапазоне 2750—3150 см⁻¹ экстрагента, находящегося в этой кювете, относительно подготовленной по 5.3.1 кюветы канала сравнения. Максимальное значение оптической плотности экстрагента в этом диапазоне не должно превышать 0,02. Если наблюдается превышение указанного значения, то процедуру промывания кюветы канала образца повторяют.

Если измеренное значение будет отрицательным, т. е. пропускание в канале образца выше, чем в канале сравнения, то необходимо заново промыть и заполнить кювету канала сравнения по 5.3.1, после чего повторить процедуру промывания кюветы канала образца.

Экстрагент наливают непосредственно из емкости в кювету, минуя промежуточные сосуды и воронки.

5.4 Подготовка стеклянной посуды

5.4.1 Стеклянную посуду моют моющими средствами, промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой и сушат. После каждого анализа использованную посуду подвергают указанной обработке. Чистую посуду хранят в закрытом виде.

Запрещается смазывать шлифы и краны делительной воронки всеми видами органических смазок.

5.4.2 Контроль чистоты стеклянной посуды

Подготовленную по 5.4.1 посуду ополаскивают экстрагентом, используемым при анализе проб, и измеряют интенсивность спектра поглощения экстрагента, используемого для промывания, по 5.3.2.

5.5 Подготовка экстрагента

5.5.1 Требования к экстрагенту

Экстрагент не должен содержать примеси, адсорбирующиеся на оксиде алюминия (5.6). Уменьшение значения оптической плотности экстрагента после пропускания через хроматографическую колонку с сорбентом по сравнению с экстрагентом, не подвергавшимся обработке, должно быть не более 0,02.

Максимальное значение оптической плотности экстрагента в диапазоне по 5.3.1, измеренное относительно незаполненной кюветы канала сравнения, не должно превышать 0,05.

Экстрагент, не удовлетворяющий указанным требованиям, подлежит обязательной очистке.

5.5.2 Очистка экстрагента

Экстрагент встряхивают в течение 5 мин с оксидом алюминия (5.6) из расчета 20 г оксида алюминия на 2 дм³ экстрагента, после полной седиментации оксида алюминия жидкость декантируют и перегоняют при нормальном давлении, собирая фракцию, кипящую при 46—47 °С (1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан) или при 76—77 °С (четырёххлористый углерод). При перегонке добавляют активированный уголь из расчета 10—15 г на 1 дм³ экстрагента. Первые и последние 10 % отгона отбрасывают.

5.6 Подготовка сорбента

Оксид алюминия промывают экстрагентом, применяемым при экстракции, высушивают в вытяжном шкафу, прокаливают в фарфоровой или кварцевой чашке в муфельной печи при 500—600 °С в течение 4 ч и охлаждают в печи до 100—200 °С, после чего помещают в эксикатор и охлаждают до комнатной температуры.

Перед употреблением взвешивают необходимое количество сухого оксида алюминия в герметичном сосуде и добавляют 3 % (по массе) дистиллированной воды, плотно закрывают, встряхивают несколько минут и используют не ранее чем через 24 ч. Если при прокаливании оксид алюминия приобретает желтую окраску, то берут новую порцию оксида, дважды отмывают и затем прокаливают, как описано выше. Срок хранения в герметичной таре — один месяц.

5.7 Подготовка хроматографической колонки

В нижнюю (оттянутую) часть колонки помещают немного стекловаты (ваты), предварительно промытой экстрагентом и подсушенной.

6 г оксида алюминия (5.6) насыпают в подготовленный по 5.4 стаканчик. Допускается отмерять 6,5 см³ оксида алюминия мерным цилиндром или пробиркой вместимостью 10 см³. В стаканчик наливают несколько миллилитров экстрагента (5.5), взбалтывают и образовавшуюся суспензию переносят в колонку. Стаканчик ополаскивают 1—2 раза небольшим количеством экстрагента и его также переносят в колонку. Первую порцию прошедшего через колонку экстрагента (около 5 см³) отбрасывают.

После этого элюат собирают в чистый стаканчик или непосредственно в измерительную кювету. Если для заполнения кюветы требуется больший объем элюата, увеличивают объем экстрагента, пропускаемого через колонку. Регистрируют оптическую плотность элюата в диапазоне по 5.3.1 относительно экстрагента, не пропущенного через колонку. Максимальная оптическая плотность не должна превышать 0,02. При превышении указанного значения колонку промывают новыми порциями экстрагента. Если на промывание колонки уходит более 20 см³ экстрагента, рекомендуется заново отмыть стеклоплату (vату) и подготовить оксид алюминия, а затем заполнять колонку.

5.8 Подготовка прибора

Подготовку прибора для проведения измерений осуществляют в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

5.9 Градуировка прибора

5.9.1 Заполняют кювету канала образца градуировочным раствором (5.2.2) и регистрируют интенсивность спектра поглощения, характеризующуюся либо площадью спектра в диапазоне 2750—3150 см⁻¹, либо оптической плотностью или коэффициентом пропускания в максимумах поглощения при 2930, 2960 и 3030 см⁻¹ (волновые числа которых могут колебаться в пределах ± 20 см⁻¹ в зависимости от содержания конкретных соединений; A_{2930} , A_{2960} , A_{3030} соответственно) или в диапазоне (2930 ± 70) см⁻¹ при использовании ИК-фотометров. Затем заново заполняют кювету тем же градуировочным раствором и повторяют измерения.

Не допускается оставлять кювету на длительное время (более 15 мин) в кюветном отделении прибора.

5.9.2 Повторяют измерения по 5.9.1 для каждого градуировочного раствора по 5.2.2.

5.9.3 Если прибор регистрирует только коэффициент пропускания, то оптическую плотность вычисляют по 7.2.

Если прибор снабжен компьютерной (микропроцессорной) системой сбора и обработки информации, то определение градуировочной характеристики производят при помощи специального программного обеспечения. При отсутствии такой системы вычисляют суммарную оптическую плотность по 7.3 или используют оптическую плотность, измеренную в диапазоне (2930 ± 70) см⁻¹.

5.9.4 Устанавливают градуировочную зависимость площади пиков или оптической плотности градуировочных растворов от массовой концентрации нефтепродуктов в них, которая должна быть линейной.

5.9.5 Для проверки линейности, используя градуировочную зависимость по 5.9.4, по значению интенсивности спектра поглощения каждого градуировочного раствора определяют концентрацию нефтепродуктов в нем.

Градуировочная зависимость признается линейной, если отклонение вычисленного значения концентрации нефтепродуктов от действительного значения (5.2.2) не превышает 12 % в диапазоне концентраций нефтепродуктов от 5 до 20 мг/дм³ и 8 % в диапазоне свыше 20 до 100 мг/дм³.

Если градуировочная зависимость нелинейна, то проверяют работоспособность прибора в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации, после чего градуировку прибора проводят заново со свежеприготовленными градуировочными растворами (5.2.2).

5.10 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Стабильность градуировочной характеристики контролируют при смене экстрагента и стандартных образцов, но не реже одного раза в 3 мес.

Образцами для контроля являются градуировочные растворы нефтепродуктов (контрольные образцы), заново приготовленные по 5.2.2.

Измеряют интенсивность спектра поглощения контрольных образцов и вычисляют массовую концентрацию нефтепродуктов с использованием градуировочной характеристики, установленной в соответствии с 5.9.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если расхождение между полученным и действительным значениями массовой концентрации нефтепродуктов в растворе не превышает 15 %. При превышении указанного значения необходимо заново градуировать прибор.

6 Порядок проведения измерения

6.1 Экстракция нефтепродуктов

Если пробу не консервировали при отборе, ее подкисляют раствором соляной или серной кислоты (5.1.1) до $\text{pH} \leq 2$ (контроль осуществляют по универсальной индикаторной бумаге). Пробу переносят в делительную воронку или емкость аппарата для экстракции, добавляют в расчете на 1 дм³ пробы 40 г хлорида натрия. Промывают сосуд, в котором находилась проба, 30—40 см³ экстрагента, который также переносят в делительную воронку или емкость аппарата для экстракции.

Делительную воронку интенсивно встряхивают 3—5 мин, периодически открывая пробку для выпуска пара. По окончании экстракции пробу отстаивают для расслоения водной и органической фазы (в течение 10 мин). После того как смесь расслоится, экстракт переносят в коническую колбу с притертой пробкой, в которую добавлен безводный сернокислый натрий, подготовленный по 5.1.2, из расчета 2 г сернокислого натрия на 10 см³ экстракта. Время обезвоживания экстракта составляет 10—20 мин. Экстракт декантируют или фильтруют через стекловату (вату) в другую колбу, промывают осушитель небольшим объемом экстрагента, который присоединяют к экстракту.

При применении аппарата для экстракции, используя руководство по эксплуатации устройства, производят перемешивание пробы в течение 2—3 мин в зависимости от скорости вращения. По окончании экстракции пробу отстаивают для расслоения водной и органической фазы (в течение 10 мин). Слой экстрагента с остатками водной фазы (органический слой) переносят в делительную воронку, где проводят окончательное разделение слоев. Затем органический слой сливают в коническую колбу и обрабатывают его безводным сернокислым натрием как описано выше.

Если до экстракции не был точно известен объем анализируемой пробы воды, то оставшийся после экстракции водный слой сливают в мерный цилиндр и измеряют его объем.

Примечание — Допускается для осушения экстракта пропускать его через слой безводного сернокислого натрия высотой 10 мм.

6.2 Удаление полярных соединений методом колоночной хроматографии

Экстракт, полученный по 6.1, переносят порциями в подготовленную по 5.7 хроматографическую колонку, следя, чтобы уровень жидкости не опускался ниже верхнего уровня слоя сорбента. Первые 3—4 см³ очищенного экстракта (элюата) отбрасывают, а оставшуюся часть элюата собирают в колбу с притертой пробкой. После пропускания всего экстракта колонку промывают 5—7 см³ экстрагента и присоединяют его к основному элюату. Измеряют точный объем элюата мерным цилиндром вместимостью 50 см³ (рекомендуется после измерения спектра поглощения по 6.3).

Полученные элюаты хранят в стеклянной посуде с тщательно притертой пробкой в темном месте при 4—6 °С не более 6 мес.

После использования колонку необходимо промыть экстрагентом согласно 5.7. Если оптическая плотность элюата удовлетворяет требованиям 5.7, то колонка пригодна для повторного использования. Если оптическая плотность превышает требуемое значение, то колонку необходимо заполнить новой порцией оксида алюминия (5.6).

Рекомендуется использовать подготовленную колонку не более пяти раз.

6.3 Регистрация интенсивности поглощения элюата

На подготовленном в соответствии с 5.8 приборе регистрируют оптическую плотность или коэффициент пропускания, или площадь спектра элюата, подготовленного по 6.2, в кюветах той же толщины поглощающего слоя, что и при градуировке прибора относительно образца сравнения, помещенного в канал сравнения.

В качестве образца сравнения для определения содержания нефтепродуктов в пробах вод используют экстрагент, пропущенный через хроматографическую колонку, подготовленную по 5.7. Для этого объем экстрагента, равный объему при экстракции проб, обрабатывают по 6.2.

Измерение интенсивности спектра поглощения элюата проводят два раза.

Если измеренная оптическая плотность элюата превышает 0,9, то его необходимо разбавить экстрагентом до достижения значений оптической плотности в диапазоне 0,2—0,8. Коэффициент разбавления элюата (K_p) вычисляют по 7.5.

Если заранее известно, что разбавление будет необходимо, его осуществляют до удаления полярных соединений по 6.2.

7 Обработка результатов измерений

7.1 За результат измерения площади спектра, оптической плотности или коэффициента пропускания пиков элюата принимают среднее арифметическое результатов двух измерений, расхождение между которыми не должно превышать 10 % среднего арифметического в диапазоне концентраций нефтепродуктов в элюате 5—20 мг/дм³ и 7 % — в диапазоне концентраций нефтепродуктов в элюате свыше 20 до 100 мг/дм³. При превышении указанных значений выясняют и устраняют причины нестабильности результатов измерения.

7.2 Если двулучевой прибор регистрирует только коэффициент пропускания пиков T , %, то оптическую плотность A вычисляют по формуле

$$A = 2 - \lg T. \quad (1)$$

Если используют однолучевой прибор, то оптическую плотность A вычисляют по формуле

$$A = \lg (T_1 / T_2), \quad (2)$$

где T_1 — коэффициент пропускания экстрагента относительно линии 100 %-ного пропускания, %;
 T_2 — коэффициент пропускания элюата относительно линии 100 %-ного пропускания, %.

7.3 Суммарную оптическую плотность вычисляют по формуле, учитывающей вклад отдельных пиков в суммарную интенсивность поглощения

$$A = 1,12 A_{3030} + 0,12 A_{2960} + 0,19 A_{2930}, \quad (3)$$

где 1,12; 0,12 и 0,19 — эмпирические коэффициенты, учитывающие вклад отдельных полос поглощения в суммарную оптическую плотность.

7.4 Концентрацию нефтепродуктов в элюате (c , мг/дм³) определяют по градуировочной зависимости (5.9) по значению площади спектра или оптической плотности по 7.1—7.3.

7.5 Коэффициент разбавления элюата K_p вычисляют по формуле

$$K_p = \frac{V_{p,n}}{V_a}, \quad (4)$$

где $V_{p,n}$ — объем разбавленного очищенного экстракта (6.3), см³;

V_a — объем очищенного экстракта, взятый для разбавления (6.3), см³.

7.6 Концентрацию нефтепродуктов в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{V_0 c K_p}{V_{пр}}, \quad (5)$$

где V_0 — объем элюата (6.2), см³;

c — концентрация нефтепродуктов в элюате (7.4), мг/дм³;

K_p — коэффициент разбавления очищенного элюата (6.3). Если элюат не разбавляют, принимают $K_p = 1$;

$V_{пр}$ — объем анализируемой пробы воды (4.2), см³.

7.7 Результат измерения представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3,$$

где X — концентрация нефтепродуктов в пробе воды, мг/дм³;

Δ — граница абсолютной погрешности определения концентрации нефтепродуктов, мг/дм³, при доверительной вероятности $P = 0,95$.