МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СПИРТОВ (ЭТИЛОВОГО, МЕТИЛОВОГО, БУТИЛОВОГО, ИЗОПРОПИЛОВОГО, ИЗОБУТИЛОВОГО, ИЗОАМИЛОВОГО) И АЦЕТОНА В СТОЧНЫХ ВОДАХ (И/ИЛИ ЖИДКИХ ОТХОДАХ) И ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Федеральный реестр (ФР)
ФР.1.31.2014.19101

Методика допущена для целей производственного экологического контроля

г.Волгоград
(Изд.2013)

gost.e-ecolog.ru

Методика разработана

ОО по Волгоградской области «Центр Экологического Контроля», являющейся базовым подразделением метрологической службы хлорной и содовой подотраслей химического комплекса.

Аттестат аккредитации метрологической службы на право аттестации методик выполнения измерений и проведения метрологической экспертизы документов № 01.00245-2008 от 17.12.2008 г.

Регистрационный номер по отраслевому реестру Р 76/93-2009 (изд.2013).

Настоящее издание методики измерений введено в действие взамен ФР .1.31.2009.6426

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

Разработчик: ОО по Волгоградской области «ЦЭК»
Почтовый адрес: 400051, г. Волгоград, ул. Олимпийская, 32
Тел./факс (8442) 62-11-76
e-mail: gost.e-ecolog.ru

Экз.№

Воронович Н.В., Налимова С.С.,

Методика измерений массовой концентрации эфиров (этилового, метилового, бутилового, изопропилового, изобутилового, изоамилового) и ацетона в сточных водах (и/или жидких отходах) и природных водах газохроматографическим методом

Настоящая методика является официальным изданием и не может быть полностью или частично воспроизведена, тиражирована без разрешения авторов.

СОДЕРЖАНИЕ

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ 4
2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ 4
3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ 5
3.1 Средства измерений 5
3.2 Вспомогательное оборудование 5
3.3 Реактивы и материалы 6
4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ 6
5 УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ 7
6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА 7
7 ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ 7
8 ОТБОР ПРОБ 7
9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ 8
9.1 Проверка на чистоту шприцев и флаконов 8
9.2 Подготовка колонок 8
9.3 Градуировка хроматографа 9
10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ 13
11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 13
12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 15
13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ 16
13.1 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля 16
13.2 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с применением метода добавок 17
14 КОНТРОЛЬ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ 19
Значения критического диапазона повторяемости при доверительной вероятности P = 0,90 20
Пример расчета медианы параллельных определений 20
Приложение 1. Типичная хроматограмма 21

Экологического Контроля»

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации спиртов (этилового, метилового, бутилового, изопропилового, изобутилового, изоамилового) и ацетона газохроматографическим методом:
- в пробах химзагрязненных, хозяйственно-бытовых сточных вод до и после биологической очистки (в том числе в пробах сточных вод нефтеперерабатывающих, нефтехимических производств); в пробах жидких отходов влажностью более 90 %; в пробах природных поверхностных и подземных вод в диапазоне по каждому компоненту в соответствии с таблицей 1.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

2.1 При соблюдении всех регламентированных условий и проведении измерений в точном соответствии с методикой погрешность результатов измерений (и ее составляющие) не превышает значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Объект	Наименование компонента	Диапазон измерения массовой концентрации спиртов и ацетона, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95) ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %
Сточные воды (жидкие отходы), природные поверхностные и подземные воды	метиловый спирт	От 0,05 до 20,0 вкл.	35	12,6	17,9
		св. 20 до 1000вкл.	20	7,2	10,2
	этиловый спирт	От 0,01 до 20,0 вкл.	35	12,6	17,9
		св. 20 до 1000вкл.	20	7,2	10,2
	бутиловый спирт	От 0,01 до 20,0 вкл.	35	12,6	17,9
		св. 20 до 1000вкл.	20	7,2	10,2
	изопропиловый спирт	От 0,01 до 20,0 вкл.	35	12,6	17,9
		св. 20 до 1000вкл.	20	7,2	10,2
	изобутиловый спирт	От 0,05 до 20,0 вкл.	35	12,6	17,9
		св. 20 до 1000вкл.	20	7,2	10,2
	ацетон	От 0,05 до 20,0 вкл.	35	12,6	17,9
		св. 20 до 1000вкл.	20	7,2	10,2
	изоамиловый спирт	От 0,05 до 20,0 вкл.	35	12,6	17,9
		св. 20 до 1000вкл.	20	7,2	10,2

«Центр экологического контроля»

2.2 Значения показателя точности методики используют при:
- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лаборатории на качество проведенных испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в лаборатории.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА И ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1 Средства измерений

1	Газовый хроматограф	"Цвет - 500" «КРИСТАЛЛ – 2000м»	ГОСТ Р 50205-92
2	Линейка измерительная металлическая	0-250 мм, цена деления 1мм	ГОСТ 427-75
3	Секундомер	"Агат", 0-60 сек, погрешность 0.3 сек, за 60 сек	ТУ 25-1819.0021-90
4	Весы специального или высокого класса точности	Наибольший предел взвешивания 200г,	ГОСТ OIML R 76-1-2011
5	Набор гирь		ГОСТ OIML R 76-1-2011
6	Шприц медицинский	Вместимостью 1 $см^3$, 2 $см^3$, 5 $см^3$	ТУ 64-1-378-83
7	Микрошприц	МШ – 10, обьем 0 - 10 $мм^3$ ГАЗОХРОМ-1, обьем 0 - 1 $мм^3$	ТУ 2.833.106 ТУ 25-052152-71
8	Колбы мерные	1-100-2, 1-25-2, 1-1000-2	ГОСТ1770-74
9	Пипетки	1-1-1-1, 1-2-2-5, 2-2-5, 2-2-1	ГОСТ 29227-91 ГОСТ 29169-91
10	Этиловый спирт	Массовая доля основного вещества в диапазоне 99,50-99,95 %	ОАО 6-01-01-2000
11	Метиловый спирт	Массовая доля основного вещества в диапазоне 99,50-99,90 %	ОАО 6-01-06-2000
12	Бутиловый спирт	Массовая доля основного вещества в диапазоне 99,50-99,90 %	ОАО 6-01-04-2000
13	Изопропиловый спирт	Массовая доля основного вещества в диапазоне 99,50-99,95 %	ОАО 6-01-02-2000
14	Ацетон	Массовая доля основного вещества в диапазоне 99,50-99,95 %	ОАО 6-01-41-2004
15	Изобутиловый спирт	Массовая доля основного вещества в диапазоне 99,50-99,95 %	ОАО 6-01-40-2004
16	Изоамиловый спирт	Массовая доля основного вещества в диапазоне 99,50-99,95 %	ОАО 6-01-28-2004
17	Колонки хроматографические	Стальные или стеклянные Длина 3 м, вн. диаметр 3мм	по паспорту к прибору
18	Колонка капиллярная		по паспорту к прибору

3.2 Вспомогательное оборудование

1	Шкаф сушильный (термостат)	ШСС, СНОЛ. Температура нагрева до 473 К (200 ^{0}С)	ГОСТ 13474-79
2	Термометр ртутный стеклянный лабораторный	ТЛ – 4 (0-150)^{0}С. Цена деления 1 °С Диапазон 273-423 К	ГОСТ28489-90

ОБЩЕСТВЕННАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ «Центр Экологического Контроля» ВОЛГОГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

3	Струбцины	Произвольной конструкции для зажима пробок пенициллиновых флаконов	
4	Вакуумный насос	ВН – 3, ВН – 5. Предел разряжения 10 мм.рт.ст.	
5	Стеклянные флаконы произвольной конструкции не адсорбирующие кислородсодержащие соединения	Объем (12±1)см^3	

3.3 Реактивы и материалы

1	Ацетон	"х.ч."	ГОСТ 2603-79
2	Воздух	Для блоков питания ДИП	ГОСТ 17433-80
3	Водород (или система ГВЧ, САМ,"Водень" или аналогичные)	Очищенный для питания ДИП, чистота не менее 98%	ГОСТ 3022-80
4	Вода дистиллированная		ГОСТ 6709-72
5	Гелий /или азот/	Марка А, газ-носитель, содержание основного вещества не менее 99,0 %	ТУ 51-490-80
6	Гексан	"х.ч."	ГОСТ 2603-79
7	Диоктилсебацинат	Массовая доля основного вещества не менее 99,0%	ТУ 6-09-2585-77
8	Себациновая кислота	Массовая доля основного вещества не менее 99,0%	ГОСТ 15582-70
9	Хроматон N-AW-ДМСS	Твердый носитель, фр. (0.16 - 0.2)мм производства "ЛАХЕМА" Чехия	
10	Порапак -Р	Фракция 50/80 меш	
11	Полиэтиленгликоль	Массовая доля 100 %	

Примечание: *допускается применение иных средств измерений утвержденного типа, вспомогательных устройств, реактивов и материалов (в т.ч. импортных), технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше и обеспечивают требуемую точность измерений.*

Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерений газохроматографический. Сущность метода заключается в термодесорбции примесных компонентов из анализируемого образца исследуемой пробы в замкнутом объеме, последующем газохроматографическом разделении компонентов паровой фазы на колонке, содержащей в качестве неподвижной жидкой фазы (НЖФ) 10% диоктилсебацината с 2,5% себациновой кислоты или на капиллярной колонке содержащей в качестве НЖФ 100 % полиэтиленгликоль; детектировании пламенно-ионизационным детектором (ПИД), с расчетом концентраций каждого из компонентов методом абсолютной градуировки.

Для природных вод или при измерении концентраций интересующих в диапазоне от 0,05 (0,01) до 0,5 мг/дм^3 анализ проводят на капиллярной колонке, содержащей в качестве НЖФ 100 % полиэтиленгликоль.

5 УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Условия окружающей среды, при которых обеспечивается установленная точность измерений, следующие:
- атмосферное давление 97.3 ÷104.6 кПа (730-780 мм.)
- температура воздуха (20 ± 5) °С;
- относительная влажность воздуха не более 80 % при t = 25°С;
- напряжение питания электросети (220 ± 22) В

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К проведению градуировки хроматографов и выполнению анализов допускают специалистов, имеющих опыт работы с хроматографической аппаратурой, допуск к проведению работ с электроустановками и допуск по эксплуатации баллонов со сжатыми, сжиженными и растворенными газами, освоивших метод в процессе тренировки и уложившихся в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

Время, необходимое для выполнения одного измерения – 50 минут.

7 ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

При работе необходимо соблюдать правила техники безопасности (ТБ) при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования пожарной безопасности по ГОСТ 12.004-91, знать средства пожаротушения по ГОСТ 12.4009-83, выполнять требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79. Соблюдать правила работы согласно инструкции «Безопасная эксплуатация, транспортировка и хранение баллонов со сжатыми, сжиженными и растворенными газами», требования безопасности, изложенные в техническом описании хроматографа.

8 ОТБОР ПРОБ

8.1 Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000, ГОСТ 31861-2012, ПНДФ 12.1:2:2:2.3.2-03.

8.2 Пробу не консервируют. Объем отбираемой пробы – не менее 200 см^3. Все пробы отбирают в стеклянные, проверенные на чистоту флаконы, заполняя их доверху, не допуская пузырьков воздуха и улетучивания определяемых веществ. Материал пробок для флаконов должен исключать адсорбцию определяемых компонентов.

8.3 Срок хранения пробы от момента отбора до начала пробоподготовки – 24 часа. В случае охлаждения пробы до (2 – 5) °С, обеспечения герметичности и хранения в темном месте допускается увеличить срок хранения до 48 часов.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Проверка на чистоту шприцев и флаконов

Перед проведением анализа шприцы для отбора проб, стеклянные флаконы с резиновыми пробками проверяют на отсутствие определяемых примесей при рабочих параметрах хроматографа. Шприцы проверяют путем ввода из них в прибор 1 $см^3$ азота.

Флаконы, герметично укупоренные при помощи резиновых пробок, герметизированных полимерной пленкой, продувают азотом с помощью игл от медицинских шприцев в течение (2-3) минут.

Шприцы и флаконы считаются готовыми к работе при отсутствии хроматографических сигналов, характерных для измеряемых компонентов. В противном случае шприцы подвергают дополнительной отдувке инертным газом, флаконы и пробки кипятят и сушат.

9.2 Подготовка колонок

9.2.1 Подготовка насадочной колонки

9.2.1.1 Приготовление сорбента

Рассчитывают массу сорбента, (г), по формуле

$$m = \rho \cdot \pi \cdot r2 \cdot L, \quad (1)$$

где ρ - насыпная плотность сорбента, г/$см^3$

r - - радиус колонки, см

L - длина колонки, см.

Насыпную плотность (ρ) сорбента для набивки хроматографической колонки определяют с учетом коэффициента потерь (К = 1,2) по справочной литературе или практически по формуле

$$\rho = (m_2 - m_1) / 100, \quad (2)$$

где m_1 - масса пустого цилиндра, взвешенного с точностью до 0,01г;

m_2 - - масса цилиндра со 100 $см^3$ сорбента, взвешенного с точностью до 0,01г;

Навеску неподвижной жидкой фазы (НЖФ), которая составляет 10 % диоктилсебацината и 2,5 % себациновой кислоты от массы сорбента, взвешивают с точностью 0,01г. Наносят НЖФ вместе с растворителем (15 $см^3$ хлороформа + 15 $см^3$ ацетона) на сорбент. Стакан, в котором взвешивали НЖФ, промывают смесью растворителей (6 $см^3$ хлороформа + 6 $см^3$ ацетона) и выливают в фарфоровую чашку с сорбентом. Осторожно, тщательно перемешивают, испаряют растворитель в вытяжном шкафу, без нагрева, до полного исчезновения запаха растворителя.

9.2.1.2 Заполнение и кондиционирование хроматографических колонок

Хроматографическую колонку длиной ℓ = 3 м, диаметром d = 3 мм, промывают последовательно гексаном, хлороформом, ацетоном. Каждого растворителя берут по 150-200 $см^3$. Промытую колонку высушивают в течение одного часа в токе инертного газа при температуре (100-150) °С. Заполняют

колонку приготовленным сорбентом, используя при этом вакуумный насос и вибратор. Концы колонок закрывают стекловатой. Колонку устанавливают в хроматограф и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют в течение 36 часов при температуре (130±5)°С при скорости газа-носителя (40 - 50) $см^3$/мин.

9.2.2 При использовании капиллярной колонки ее предварительная подготовка не требуется. В качестве неподвижной жидкой фазы используется 100 % полиэтиленгликоль или другая, обеспечивающая разделение компонентов.

Кондиционирование капиллярной колонки производится в соответствии с технической документацией (руководство, инструкция по эксплуатации) на хроматограф.

9.2.3 Установление рабочего режима хроматографа

Подготовку и включение хроматографа в работу проводят, руководствуясь указаниями, приведенными в технической документации на прибор. В соответствии с инструкцией по эксплуатации хроматограф выводят на режим до получения нулевой линии, с уровнем шумов не более 5 мм, на шкале максимальной чувствительности (для приборов серии "Цвет - 100" $20 \cdot 10^{-12}$А).

Режимные параметры	
Температура:	
термостата колонок	(80 ± 5) °С
испарителя	(200 ± 5) °С
детектора	(200 ± 5) °С
Расход:	
газа-носителя	(30 ± 2) $см^3$/мин
водорода	(30 ± 2) $см^3$/мин
воздуха	(300 ± 30) $см^3$/мин
Скорость движения диаграммной ленты	(240 - 600) мм/час

Примечание: 1. Допускается работа как с одной хроматографической колонкой, так и с двумя (дифференциальная схема подключения ДИП). Две колонки (дифференциальную схему) предпочтительнее использовать, если не удается получить устойчивой нулевой линии (20.10^{-12} А) при работе с одной колонкой.

2. Расходы газов, соответствующие работе хроматографа в режиме максимальной чувствительности, для каждого конкретного прибора подбирают варьированием их величин в диапазонах режимных параметров.

9.3 Градуировка хроматографа

Для градуировки используют многокомпонентные градуировочные смеси, содержащие от 0,05 (0,01) до 1000 мг/$дм^3$ каждого компонента (метилового спирта, этилового спирта, изопропилового спирта, бутилового спирта, изобутилового спирта, изоамилового спирта и ацетона). Градуировку выполняют последовательно анализируя пробы, отобранные из паровой фазы над водными растворами с различным содержанием анализируемых компонентов. По результатам измерений рассчитывают коэффициенты пропорциональности (градуировочные коэффициенты).

9.3.1 Приготовление растворов градуировочных смесей

9.3.1.1 Приготовление основной аттестованной смеси спиртов метилового, этилового, изопропилового, бутилового, изобутилового, изоамилового) и ацетона.

Основную аттестованную смесь готовят из ГСО или чистых компонентов, аттестованных в установленном порядке, следующим образом.

В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ вносят пипетками вместимостью 5 $см^3$ по 3,5 $см^3$ каждого компонента. Колбу герметично закрывают, перемешивают смесь. Рассчитывают процентное содержание каждого ингредиента в градуировочном растворе, приняв общий объем за 100 %.

$$m_{доля} = V_i \cdot 100 / V_{смеси} \quad (3)$$

где $m_{доля}$ - массовая доля каждого компонента в аттестованной смеси в процентах;
$V_{смеси}$ - общий объем смеси в $см^3$
V_i - объем i – компонента в $см^3$.

Приготовленный раствор хранят в герметичной таре (струбцине) при температуре не выше +10 °С. Срок хранения не более 6 месяцев.

9.3.1.2 Приготовление рабочих аттестованных смесей

9.3.1.2.1 Рабочая аттестованная смесь № 1. Пипеткой вместимостью 1$см^3$ отмеряют - 1,0 $см^3$ аттестованной смеси в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, в которую прилито около 50 $см^3$ дистиллированной воды. Тщательно перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой.

Приготовленной аттестованной смеси приписывают относительную погрешность аттестованных значений (при соблюдении процедуры приготовления) не более ± 1,5 % (отн.).

9.3.1.2.2 Рабочая аттестованная смесь № 2. Пипеткой вместимостью 1 $см^3$ отмеряют – 0,1 $см^3$ основной аттестованной смеси в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, в которую прилито около 50 $см^3$ дистиллированной воды. Тщательно перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой.

Приготовленной аттестованной смеси приписывают относительную погрешность аттестованных значений (при соблюдении процедуры приготовления) не более ± 1,5 % (отн.).

9.3.1.2.3 Рассчитывают содержание каждого компонента в рабочих аттестованных смесях, (мг/$см^3$),

$$C_{iAA} = \frac{V_{AC} \cdot m_{доля} \cdot \rho_i \cdot 1000}{100} \quad (4)$$

где V_{AC} - объем основной аттестованной смеси ($см^3$), приготовленной по 9.3.1.1;
ρ_i - плотность каждого из компонентов, с учетом степени чистоты и температуры окружающей среды на момент приготовления;
100 - 100 - объем разведения в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$;
1000 - перевод концентрации в мг/$см^3$.

Примечание: Плотности стандартных образцов чистых веществ для хроматографии: $\rho_{метанол}$=0,792 г/$см^3$, $\rho_{этанол}$=0,789 г/$см^3$, $\rho_{изопропанол}$=0,780 г/$см^3$, $\rho_{бутанол}$ =0,810 г/$см^3$, $\rho_{изобутанол}$=0,803 г/$см^3$, $\rho_{изоам.спирт}$=0,812 г/$см^3$;

$\rho_{ацетон}$=0,792 г/см^3. В случае отклонений плотности в меньшую сторону используют более чистое вещество. Степень чистоты вещества должна быть гарантирована в паспорте.

9.3.1.3 Приготовление серии градуировочных растворов для получения паровоздушной фазы для построения градуировочных графиков

9.3.1.3.1 Для приготовления градуировочных смесей № 11-19 (таблица 2) в пенициллиновые флаконы вносят соответствующими пипетками 4,9; 4,5, 4,0; 3,5; 2,6; 2,0; 1,5; 1,0; 0,5 см^3 дистиллированной воды. Затем, в каждый флакон последовательно вносят соответствующими пипетками рабочую аттестованную смесь № 1, приготовленную по п.9.3.1.2.1, в объеме 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,4; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 см^3. Тщательно перемешивают. Растворы для паровой фазы - готовят в параллелях.

9.3.1.3.2 Для приготовления градуировочных смесей № 8-10 (таблица 2) в пенициллиновые флаконы вносят соответствующими пипетками 4,9 4,75, 4,5 см^3 дистиллированной воды. Затем, в каждый флакон последовательно вносят соответствующими пипетками рабочую аттестованную смесь № 2, приготовленную по п.9.3.1.2.2, в объеме 0,1; 0,25; 0,5 см^3. Тщательно перемешивают. Растворы для паровой фазы - готовят в параллелях.

Ориентировочные значения содержания компонентов в градуировочных смесях №№ 1-19

Таблица 2

№ град. смеси , j	Вводимый объём рабочей аттестованной смеси, $V_{РАС}$, (п.9.3.1.2.) , см^3		Кратность разбавления градуировочн. смеси №8	Ориентировочное содержание i-го компонента в j-ой градуировочной смеси, мг/дм^3
	Смесь №1	Смесь №2		
1			1:200	0,010 – 0,015
2			1:100	0,020 – 0,025
3			1:40	0,050 – 0,060
4			1:20	0,10 – 0,15
5			1:10	0,20 – 0,25
6			1:4	0,50 – 0,60
7			1:2	1,0 – 1,1
8		0,1		2,0 – 2,5
9		0,25		5,0 -6,0
10		0,5		10,0 – 12,0
11	0,1		-	20,0 – 23,0
12	0,5		-	110,0 – 115,0
13	1,0		-	220,0 – 230,0
14	1,5		-	335,0 – 345,0
15	2,4		-	535,0 – 545,0
16	3,0		-	670,0 -685,0
17	3,5		-	780,0 -790,0
18	4,0		-	900,0 – 910,0
19	4,5		-	1010,0 – 1020,0

9.3.1.3.3 Рассчитывают для каждой j-ой смеси (№№ 8-19) содержание каждого i-го компонента, C_{ij}, (мг/дм^3) по формуле

$$C_{ij} = \frac{V_{РАС} \cdot C_{РАС} \cdot 1000}{5} \quad (5)$$

где $V_{РАС}$ - объем рабочей аттестованной смеси ($см^3$), приготовленной по п. 9.3.1.2;

$C_{РАС}$ - рассчитанная концентрация каждого компонента в рабочей аттестованной смеси по п. 9.3.1.2, $мг/см^3$;

5 -объем доведения до общего объема градуировочной смеси 5 $см^3$ во флаконе объемом (12 ±1), $см^3$;

1000 - перевод концентрации в $мг/см^3$.

9.3.1.3.3 Используя соответствующую мерную посуду (пипетки и мерные колбы), разбавляют дистиллированной водой смесь № 8 в 2, 4, 10, 20, 40,100, 200 раз. При этом получают соответственно смеси №№ 1-7.

Рассчитывают для каждой j-ой смеси (№№1-7) содержание каждого i-го компонента, C_{ij}, ($мг/дм^3$) по формуле

$$C_{ij} = C_{i8} \cdot K_j \quad (6)$$

где C_{i8} - содержание i-го компонента в смеси № 8 , $мг/дм^3$;

K_J – коэффициент разбавления (для смесей 1-7).

$$K_j = 1/ N_j \quad (7)$$

где N_j -кратность разбавления смеси №8 при приготовлении смесей №№ 1-7 .

9.3.2 Проведение градуировки хроматографа

9.3.2.1 Выводят хроматограф на режим.

9.3.2.2 Последовательно (сразу после каждого приготовления) устанавливают флакон с приготовленными по п. 9.3.1.3 градуировочными водными растворами компонентов в термостат (сушильный шкаф) при температуре (100 ±3) °С на (15 ±0.5) минут.

9.3.2.3 Извлекают флакон из термостата (сушильного шкафа). Прокалывая пробку медицинским шприцем объемом 5 $см^3$, в паровую фазу над пробой вносят 1 $см^3$ воздуха и этим же шприцем, не вынимая, отбирают 1 $см^3$ паровой фазы (отбор паровой фазы проводят строго из одной точки - середина флакона и 1 см над водной фазой).

9.3.2.4 Вводят отобранный образец паровой фазы в испаритель хроматографа.

9.3.2.5 Подбирая коэффициент деления усилителя, регистрируют высоты пиков компонентов.

9.3.2.6 Измеряют высоты пиков каждого компонента и приводят их к максимальному по чувствительности коэффициенту деления усилителя хроматографа ($10x10^{-12}$).

9.3.2.7 Повторяют операции по пп. 9.3.2.2. - 9.3.2.6.

9.3.2.8. Находят среднее значение высоты пика каждого из компонентов h_{ij}, полученное из двух параллельных определений . Если расхождение между высотами пиков любого из компонентов превышает значение, указанное для

Общественная организация по Волгоградской области «Центр Экологического Контроля»

данного компонента в таблице 4, измерения по п.9.3.2. для параллельных определений повторяют. Если после трехкратного повторения операций по пп.9.3.1.3 - 9.3.2.6 расхождения между двумя параллельными определениями превышают r_i, проводят проверку исправности хроматографа в соответствии с техническим описанием. В случае установления неисправности проводят ремонтные работы, после чего повторяют операции по пп.9.3.1.3 - 9.3.2.8, используя все градуировочные смеси.

9.3.3 Расчет градуировочных коэффициентов

9.3.31 В случае использования автоматизированной системы расчета в хроматографах типа «Кристалл-2000) расчет градуировочных коэффициентов проводится согласно инструкции пользователя

Значения градуировочных коэффициентов K_i, для каждого i-го компонента рассчитывают методом наименьших квадратов по формуле

$$K_i = \frac{\sum C_{ij} \cdot h_{ij}}{\sum h_{ij}^2} \quad (8)$$

где C_i - содержание i-го компонента в j-ой смеси (п.6.3.1.3), мг/дм^3;

h_{ij} - среднее значение высоты пика i-го компонента, полученное при хроматографировании j-ой смеси, мм;

j - номер градуировочной смеси;

При необходимости диапазон градуировки разбивают на поддиапазоны.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Выводят хроматограф на режим в соответствии с п.9.2.3.

10.2 Проводят операции по пп. 9.3.2.2 - 9.3.2.8, используя вместо водных градуировочных смесей тщательно перемешанные образцы анализируемых сточных вод (жидких отходов) или природных вод.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 В случае, если в комплект хроматографа входит программное обеспечение, предназначенное для управления работой и диагностики хроматографа (например, ПО «Хроматэк Аналитик для хроматогафов серии «Кристалл»), то полученные результаты измерений массовой концентрации компонентов, X_i, мг/дм^3, считывают непосредственно с экрана дисплея.

11.2 Массовую концентрацию каждого компонента в образце исследуемых проб, мг/дм^3 рассчитывают по формуле

$$X_i = K_i \cdot h_i \quad (9)$$

где K_i - значение градуировочного коэффициента i-го компонента

h_i - среднее значение приведенной высоты пика i-го компонента, см.

«Центр Экологического Контроля»

11.3 Степень округления результатов измерений принимается по таблице 3.

Таблица 3

Результат измерения определяемых компонентов, мг/дм^3	Степень округления параллельных результатов определений, мг/дм^3	Степень округления конечного результата измерения, мг/дм^3
От 0,01 до 1,00 вкл.	0,001	0,01
св.1,0 до 100,0 вкл.	0,01	0,1
св.100,0 до 1000 вкл	0,1	1

11.4 За результат измерения принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если расхождение между ними не превышает предел повторяемости (r), приведенного в таблице 4 и выполняется условие приемлемости

$$\left|X_{i1} - X_{i2}\right| \le 0{,}01 \cdot \overline{X_i} \cdot r \qquad (10)$$

где X_{i1}, X_{i2} - результаты параллельных определений содержания *i*-го компонента в образце исследуемых проб, мг/дм^3;

$\overline{X_i}$ - среднее арифметическое X_{i1}, X_{i2}, мг/дм^3;

r - - предел повторяемости между результатами параллельных определений (таблица 4), %.

Если условие приемлемости (10) не выполняется, получают еще два результата в полном соответствии с алгоритмом методики. За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов четырех определений, если выполняется условие

$$\left|X_{i,max} - X_{i,min}\right| \le CR_{0,95}(n) \qquad (11)$$

где $X_{i,max}$ и $X_{i,min}$ - максимальное и минимальное значения из полученных четырех результатов параллельных определений содержания *i*-го компонента в образце исследуемых проб, мг/дм^3;

$CR_{0,95}(n)$ - значение критического диапазона для уровня вероятности P=0,95 и n результатов параллельных определений.

Расчет $CR_{0,95}(n)$ ведется по формуле

$$CR_{0,95}(n) = f(n) \cdot 0{,}01 \cdot \overline{X} \cdot \sigma_r \qquad (12)$$

где σ_r - относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости, % (таблица 1);

$\overline{X}$ - среднее арифметическое X_{i1}, X_{i2}, X_{i3}, X_{i4}, мг/дм^3;

f(n) - коэффициент критического диапазона.

Для n=4

$$CR_{0,95}(n) = 3{,}6 \cdot 0{,}01 \cdot \overline{X} \cdot \sigma_r \qquad (13)$$

Значения критического диапазона для n=4 приведены в таблице 6

Если условие (13) не выполняется, то в качестве окончательного результата измерений может быть принята медиана результатов четырех параллельных определений (Пример расчета медианы приведен на стр.20).

Кроме того, выясняют причины появления неприемлемых результатов параллельных определений и устраняют их.

11.5 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

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

Таблица 4

Объект	Наименование компонента	Диапазон измерения массовой концентрации спиртов и ацетона, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительные допускаемые расхождения между двумя результатами параллельных определений) r, %	Предел воспроизводимости (относительные допускаемые расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, %
Сточные воды (жидкие отходы), природные поверхностные и подземные воды	метиловый спирт	От 0,05 до 20,0 вкл.	35	50
		св. 20 до 1000 вкл.	20	28
	этиловый спирт	От 0,01 до 20,0 вкл.	35	50
		св. 20 до 1000 вкл.	20	28
	бутиловый спирт	От 0,01 до 20,0 вкл.	35	50
		св. 20 до 1000 вкл.	20	28
	изопропиловый спирт	От 0,01 до 20,0 вкл.	35	50
		св. 20 до 1000 вкл.	20	28
	изобутиловый спирт	От 0,05 до 20,0 вкл.	35	50
		св. 20 до 1000 вкл.	20	28
	ацетон	От 0,05 до 20,0 вкл.	35	50
		св. 20 до 1000 вкл.	20	28
	изоамиловый спирт	От 0,05 до 20,0 вкл.	35	50
		св. 20 до 1000 вкл.	20	28

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений $\overline{X_i}$ в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

ОБЩЕСТВЕННАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО ВОЛГОГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ «Центр Экологического Контроля»

$$\overline{X_i} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X_i}\text{, мг/дм}^3, \quad \text{при } P = 0{,}95,$$

где $\overline{X_i}$ - среднее значение (среднее арифметическое или медиана) результатов определений, признанных приемлемыми (п. 11), мг/дм^3;

$\pm\,\delta$ – показатель точности методики, % (таблица 1).

Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде

$$\overline{X_i} \pm 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot \overline{X_i}\text{, мг/дм}^3, \quad \text{при } P = 0{,}95,$$

где $\pm\,\delta_л$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений (при условии $\delta_л \le \delta$), % (таблица 1).

Примечание: При представлении результата измерения в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений;
- способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана параллельных определений).

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения 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 презиционности, погрешности).

13.1 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_K с нормативом контроля K.

Получают результат анализа образца для контроля X_i, мг/дм^3, в точном соответствии с алгоритмом методики. Результат контрольной процедуры рассчитывают по формуле

$$K_к = \left|\overline{X_i} - C_i\right| \qquad (14)$$

где $\overline{X_i}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации i-го компонента в образце для контроля - среднее арифметическое результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (табл. 4), мг/дм^3;

C_i - аттестованное значение содержания i-го компонента в образце для контроля, мг/дм^3.

ОБЩЕСТВЕННАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО ВОЛГОГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ «Центр Экологического Контроля»

Норматив контроля $К$ рассчитывают по формуле

$$К = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot С_i \quad (15)$$

где $\Delta_л$ - значение показателя точности измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, соответствующее аттестованному значению образца для контроля.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия

$$К_к \le К \quad (16)$$

При невыполнении условия (16) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Примечание: применяемые ОК должны быть адекватны анализируемым пробам (возможные различия в составах ОК и анализируемых проб не вносят в результаты анализа дополнительную статистическую погрешность). Погрешность аттестованного значения ОК не должна быть более одной трети от характеристики погрешности результатов измерений.

13.2 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с применением метода добавок

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой процедуры $К_К$ с нормативом контроля $К_д$.

Образцами для контроля являются рабочие пробы химзагрязненных и хозяйственно-бытовых сточных вод до и после биологической очистки, жидких отходов, природных поверхностных и подземных вод. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения измерений по методике. Каждую пробу делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с алгоритмом методики и получают результат измерений массовой концентрации i-го компонента в исследуемой пробе, $\overline{X}_{1,i}$, во вторую пробу вносят добавку определяемого компонента.

Величина добавки должна составлять от 50 до 200 % от концентрации исходной пробы в пределах одного диапазона концентраций. Объем добавки не должен превышать 5 % от объема пробы.

Расчет величины добавки производят по формуле

$$С_д = \frac{С_{ст} \cdot V_{ст} \cdot 1000}{V_{пробы}}, \text{ мг/дм}^3 \quad (17)$$

где $С_{ст}$ - массовая концентрация i-го компонента в стандартном образце (аттестованной смеси), использованном для внесения добавки, мг/см^3;

$V_{ст}$ - объем стандартного образца (аттестованной смеси), внесенного в пробу в качестве добавки, см^3;

$V_{пр}$ - объем пробы, см^3.

Пробу с добавкой анализируют в точном соответствии с методикой, получая результат измерения содержания i-го компонента в пробе с добавкой $\overline{X}_{2i}$.

Результаты измерений $\overline{X}_{1i}$ и $\overline{X}_{2i}$ получают по возможности в одинаковых условиях, т.е. их получает один аналитик с использованием одного набора посуды, одной партии реактивов и т.д.

Результат контрольной процедуры $К_К$ рассчитывают по формуле

$$К_К = \left|\overline{X}_{2i} - \overline{X}_{1i} - С_д\right|, \text{ мг/дм}^3 \quad (18)$$

где $\overline{X}_{1i}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации i-го компонента в рабочей пробе – среднее арифметическое результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (табл. 4), %;

$\overline{X}_{2i}$ - результат контрольного измерения массовой концентрации i-го компонента в пробе с добавкой – среднее арифметическое результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (табл. 4), %;

$С_д$ - величина добавки, мг/дм^3.

Норматив контроля $К_д$ рассчитывают по формуле

$$К_д = \sqrt{\left(\Delta_{л,\overline{X}_{2i}}\right)^2 + \left(\Delta_{л,\overline{X}_{1i}}\right)^2} \quad (19)$$

$$\left(\Delta_{л,\overline{X}_{1i}}\right) = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot \overline{X}_{1i} \qquad \left(\Delta_{л,\overline{X}_{2i}}\right) = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot \overline{X}_{2i} \quad (20)$$

где $\left(\Delta_{л,\overline{X}_{1i}}\right)$ и $\left(\Delta_{л,\overline{X}_{2i}}\right)$ - показатели точности измерений (границы абсолютной погрешности измерений для вероятности P=0,95) установленные в лаборатории, соответствующие содержанию компонента в рабочей пробе и пробе с добавкой соответственно, мг/дм^3;

$\delta_л$ - значение показателя точности измерений, установленное при реализации методики в лаборатории.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия

$$К_к \le К_д \quad (21)$$

При невыполнении условия (21) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Примечание: Если установлено отсутствие определяемого компонента в рабочей пробе (на уровне предела обнаружения), то введение в рабочую пробу добавки $С_д$, соответствующей диапазону действия методики, позволяет рабочую пробу с введенной добавкой рассматривать в качестве ОК с аттестованным значением $С_д$ и использовать алгоритм контроля по п.13.1 ($\left|К_к\right| = \left|\overline{X_i} - С_д\right| \le К = \Delta_{С_д}$, где $\overline{X_i}$ - результат анализа пробы с добавкой; $\Delta_{С_д} = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot С_д$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая величине добавки).

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности

результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству.

14 КОНТРОЛЬ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ

Контроль разделительной способности хроматографической системы осуществляют путем сравнения критерия разделения R метилового спирта и этилового спирта, полученного при обработке хроматограммы реальной пробы воды, с нормированным для данной пары значением критерия разделения (Rнорм = 0.8). При этом соотношение концентраций этих компонентов в пробе должно лежать в интервале от 0.1 до 10.0.

Критерий разделения рассчитывают по формуле:

$$R = \frac{2 \cdot (t_{мс} - t_{эс})}{(W_{мс} + W_{эс})} \qquad (22)$$

где $T_{мс}, t_{эс}$ - время удерживания МС и ЭС, соответственно, мин.

$W_{tмс}, W_{tэс}$ - ширина хроматографического пика или расстояние между точками пересечения нулевой линии касательными к хроматографическому пику в точках перегиба, мм.

Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным, если выполняется условие: **R≤ 0,8.** Если R окажется больше 0,8 выясняют причины, приведшие к неудовлетворительным результатам и устраняют их (как правило, замена колонки и минимизация "мертвых" объемов). Периодичность контроля 1 раз в неделю.

Примечание: Значения времен удерживания устанавливают и проверяют для каждого конкретного прибора, для каждой хроматографической колонки

ОРИЕНТИРОВОЧНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ВРЕМЕН УДЕРЖИВАНИЯ

Таблица 5

Наименование определяемого компонента	Относительное время удерживания
Метиловый спирт	4 мин 00 сек
Этиловый спирт	6 мин 48сек
Изопропиловый спирт	9 мин 40сек
Бутиловый спирт	20 мин 46сек
Изобутиловый спирт	17 мин 58сек
Ацетон	9 мин 03сек
Изоамиловый спирт	25 мин 59 сек

РАЗРАБОТЧИКИ:

Зам.директора по экологии
ОО по Волгоградской области «ЦЭК» _____ Воронович Н.В.

Эксперт СДСЭМ _____ Налимова С.С.

ЗНАЧЕНИЯ КРИТИЧЕСКОГО ДИАПАЗОНА ПОВТОРЯЕМОСТИ ПРИ ДОВЕРИТЕЛЬНОЙ ВЕРОЯТНОСТИ P=0,95

Таблица 6

Объект	Наименование компонента	Диапазон измерения массовой концентрации спиртов и ацетона, мг/дм^3	Критический диапазон (относительное значение допускаемое расхождение четырех результатов параллельных определений), $CR_{0.95(4)}$, %
Сточные воды (жидкие отходы), природные поверхностные и подземные воды	метиловый спирт	От 0,05 до 20,0 вкл.	45
		св. 20 до 1000 вкл.	26
	этиловый спирт	От 0,01 до 20,0 вкл.	45
		св. 20 до 1000 вкл.	26
	бутиловый спирт	От 0,01 до 20,0 вкл.	45
		св. 20 до 1000 вкл.	26
	изопропиловый спирт	От 0,01 до 20,0 вкл.	45
		св. 20 до 1000 вкл.	26
	изобутиловый спирт	От 0,05 до 20,0 вкл.	45
		св. 20 до 1000 вкл.	26
	ацетон	От 0,05 до 20,0 вкл.	45
		св. 20 до 1000 вкл.	26
	изоамиловый спирт	От 0,05 до 20,0 вкл.	45
		св. 20 до 1000 вкл.	26

ПРИМЕР РАСЧЕТА МЕДИАНЫ РЕЗУЛЬТАТОВ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

За окончательный результат измерений может быть принята медиана $X_{Med(n+m)}$ результатов единичного анализа, при этом

$\bar{X}_{Med(n+m)} = X_i$, где $i = \frac{n+m+1}{2}$ и $n+m$ - нечетное число, или

$X_{Med(n+m)} = (X_i + X_{i+1})/2$, где $i = \frac{n+m}{2}$ и $n+m$ - четное число,

где X_1,……X_i, X_{i+1}, ……, X_{n+m} - результаты параллельных определений пробы, упорядоченные по возрастанию их значений ($X_i \le X_{i+1}$)

Примечание:

1. Медиану $X_{Med(n+m)}$ результатов $n+m$ параллельных определений при $n=m$ рассчитывают по формуле $X_{Med(n+m)} = (X_n + X_{n+1})/2$.

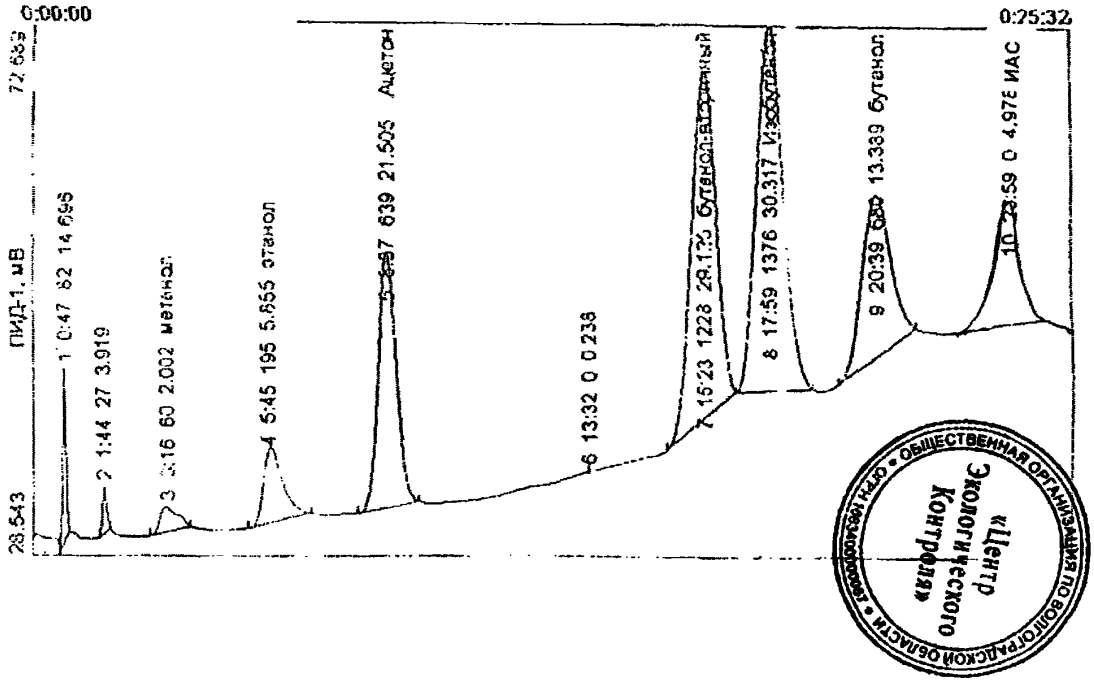
2 В случае если $n \ge m$ и анализ требует значительных затрат, при которых получение дополнительных результатов в условиях повторяемости практически невозможно (например продолжительность анализа несколько дней и т.п.), в качестве окончательного результата измерений принимают медиану n результатов параллельных определений $X_{Med(n)}$.

3 В ряде случаев при принятии ответственных решений по результатам измерений от результата измерения в виде медианы целесообразно отказаться.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ТИПИЧНАЯ ХРОМАТОГРАММА

(градуировочный раствор), полученная на газовом хроматографе «Кристалл 2000» с компьютерной обработкой хроматограмм



Базовое подразделение метрологической службы хлорной и содовой подотраслей химического комплекса
ОО по Волгоградской области «ЦЭК»
400086, г.Волгоград, ул.Героев Малой Земли, 69
(Аттестат аккредитации метрологической службы № 01.00245-2008 от 17.12.2008 г.)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 76/93-01.00245/2013

Дата выдачи«_02_» _*декабря*_ 2013 г.

Методика измерений массовой концентрации спиртов (этилового, метилового, бутилового, изопропилового, изобутилового, изоамилового) и ацетона в сточных водах (и/или жидких отходах) и природных водах газохроматографическим методом

разработанная в ОО по Волгоградской области «Центр Экологического Контроля» (400086, г.Волгоград, ул.Героев Малой Земли, 69),

регламентированная в Рекомендации Р76/93-2009 «Методика измерений спиртов (этилового, метилового, бутилового, изопропилового, изобутилового, изоамилового) и ацетона в сточных водах (и/или жидких отходах) и природных водах газохроматографическим методом», 2013, на 21 листе
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563 и ГОСТ Р 5725.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики на одном листе.

Главный метролог
ОО по Волгоградской области «ЦЭК»
С.С. Нагимова

Зам.директора по экологии
ОО Волгоградской области «ЦЭК»
Н.В. Воронович

Приложение к свидетельству № 76/93-01.00245/ 2013

об аттестации методики измерений массовой концентрации спиртов (этилового, метилового, бутилового, изопропилового, изобутилового) и ацетона в сточных водах (и/или жидких отходах) и природных водах газохроматографическим методом

(на 1 листе)

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости

Объект: Сточные воды (жидкие отходы), природные воды

Наименование компонента	Диапазон измерения мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\delta_C$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\delta$, %
метиловый спирт	От 0,05 до 20,0 вкл.	12,6	17,9	Не знач.	35
	св. 20 до 1000 вкл.	7,2	10,2	Не знач.	20
этиловый спирт	От 0,01 до 20,0 вкл.	12,6	17,9	Не знач.	35
	св. 20 до 1000 вкл.	7,2	10,2	Не знач.	20
бутиловый спирт	От 0,01 до 20,0 вкл.	12,6	17,9	Не знач.	35
	св. 20 до 1000 вкл.	7,2	10,2	Не знач.	20
изопропиловый спирт	От 0,01 до 20,0 вкл.	12,6	17,9	Не знач.	35
	св. 20 до 1000 вкл.	7,2	10,2	Не знач.	20
изобутиловый спирт	От 0,05 до 20,0 вкл.	12,6	17,9	Не знач.	35
	св. 20 до 1000 вкл.	7,2	10,2	Не знач.	20
изоамиловый спирт	От 0,05 до 20,0 вкл.	12,6	17,9	Не знач.	35
	св. 20 до 1000 вкл.	7,2	10,2	Не знач.	20
ацетон	От 0,05 до 20,0 вкл.	12,6	17,9	Не знач.	35
	св. 20 до 1000 вкл.	7,2	10,2	Не знач.	20

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95:

Объект: Сточные воды (жидкие отходы), природные воды

Наименование компонента	Диапазон измерения мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для n=2 результатов параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
метиловый спирт	От 0,05 до 20,0 вкл.	35	50
	св. 20 до 1000 вкл.	20	28
этиловый спирт	От 0,01 до 20,0 вкл.	35	50
	св. 20 до 1000 вкл.	20	28
бутиловый спирт	От 0,01 до 20,0 вкл.	35	50
	св. 20 до 1000 вкл.	20	28
изопропиловый спирт	От 0,01 до 20,0 вкл.	35	50
	св. 20 до 1000 вкл.	20	28
изобутиловый спирт	От 0,05 до 20,0 вкл.	35	50
	св. 20 до 1000 вкл.	20	28
изоамиловый спирт	От 0,05 до 20,0 вкл.	35	50
	св. 20 до 1000 вкл.	20	28
ацетон	От 0,05 до 20,0 вкл.	35	50
	св. 20 до 1000 вкл.	20	28

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль исполнителем процедуры выполнения анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности.

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения анализа приведен в документе на методику измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

Зам.директора по экологии
ОО по Волгоградской области «ЦЭК» _____ Воронович Н.В.

Эксперт СДСЭМ _____ Халимова С.С.

Дата выдачи: 02.12.2013 г

ВНИИМС

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы»

119361, Москва, ул.Озерная, 46

Тел.: (495) 437 5577
E-mail: office@vniims.ru

факс: (495) 437 5666
gost.e-ecolog.ru

№ 103.5-37/903 от 23.12.14г.
на №

Главному метрологу Общественной организации по Волгоградской области "Центр Экологического Контроля"
С.С. Налимовой

400086 г. Волгоград, ул. Героев Малой Земли, д.69

Сведения об аттестованных методиках (методах) измерений

На Ваш исх. № 1979/14 от 18.08.14г. сообщаю порядковые номера и коды регистрации методик измерений, разработанных и аттестованных Общественной организацией по Волгоградской области "Центр Экологического Контроля", в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений.

Приложение 1: Выписка из Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений в 1 экз. (на 3 листах).

Зам. директора по научной работе В.А. Сковородников

Исп. Скворцова М.В.
(495) 437-37-01
gost.e-ecolog.ru

ВНИИМС

Выписка из Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений

Порядковые номера и коды регистрации методик измерений в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений

Приложение к письму № 103.5-37/903 от 23.12.14г.

Регистрационный код методики измерений	**ФР.1.31.2014.19099**
Обозначение и наименование документа на методику измерений	Методика измерений массовой концентрации сульфид-ионов (включая гидросульфиды и сероводород) в сточных водах (жидких отходах) йодометрическим методом объемного титрования. (Р 7б/91-2009)
Дата и номер свидетельства об аттестации	Свидетельство об аттестации № 7б/91-01.00245/2013 от 02.12.2013
Регистрационный код методики измерений	**ФР.1.31.2014.19100**
Обозначение и наименование документа на методику измерений	Методика измерений массовой концентрации сульфат-ионов в сточных водах (и/или жидких отходах) и природных водах фотометрическим методом с гликолевым реагентом. (Р 7б/92-2009)
Дата и номер свидетельства об аттестации	Свидетельство об аттестации № 7б/92-01.00245/2013 от 02.12.2013
Регистрационный код методики измерений	**ФР.1.31.2014.19101**
Обозначение и наименование документа на методику измерений	Методика измерений массовой концентрации спиртов (этилового, метилового, бутилового, изопропилового, изобутилового, изоамилового) и ацетона в сточных водах (и/или жидких отходах) и природных водах газохроматографическим методом. (Р 7б/93-2009)
Дата и номер свидетельства об аттестации	Свидетельство об аттестации № 7б/93-01.00245/2013 от 02.12.2013
Регистрационный код методики измерений	**ФР.1.31.2014.19102**
Обозначение и наименование документа на методику измерений	Методика измерений массовой концентрации ионов марганца (II) в сточных водах (и/или жидких отходах) и природных водах фотоколориметрическим методом с персульфатом аммония. (Р 7б/135-2009)
Дата и номер свидетельства об аттестации	Свидетельство об аттестации № 7б/135-01.00245/2013 от 02.12.2013

gost.e-ecolog.ru