МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»
_____ Г.М. Цветков
"26" апреля 2002 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

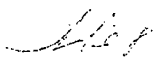
МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНОЛОВ (ОБЩИХ И ЛЕТУЧИХ) В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ, ПИТЬЕВЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА АНАЛИЗАТОРЕ ЖИДКОСТИ «ФЛЮОРАТ-02»

ПНД Ф 14.1:2:4.182-02
(взамен 14.1:2:4.117-97)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2002 г.
(издание 2010 года)

gost.e-ecolog.ru

Зам. директора ФГУ «ЦЭКА» - главный метролог  К.И.Машкович

Разработчик:
ООО «Люмэкс-маркетинг»
Адрес: 195220, Санкт-Петербург,
ул. Обручевых, дом 1, литера Б

Почтовый адрес: BOX 1234, Санкт-Петербург, 190900
Телефон/факс: (812)335-03-36

Электронная почта: gost.e-ecolog.ru
Веб-сайт: www.lumex.ru

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений (МВИ) массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

Диапазон измеряемых значений массовой концентрации фенолов 0,0005 - 25 мг/дм^3. Мешающее влияние нефтепродуктов устраняется при подготовке проб к анализу.

При определении общих фенолов совместно с ними определяется целый ряд сопутствующих им в природных водах веществ, например, гуминовые кислоты, поэтому рекомендуется использовать этот метод только при отсутствии мешающих влияний.

Методика может быть использована для определения фенола как индивидуального химического вещества только в том случае, если фенольные загрязнения пробы создаются исключительно фенолом.

В то же время методика может быть использована для определения показателя «гидроксибензол» по ГН 2.1.5.1315-03 (поз. 249), в качестве которого принимают сумму летучих фенолов; в этом случае перегонка является необходимой.

2 ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений - расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в табл.1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

Значения показателей точности измерений используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке качества проведения испытаний в лаборатории;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

Таблица 1 - Значения показателей точности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Расширенная относительная неопределенность, $U_{отн}(X)$, при коэффициенте охвата $k = 2$ для единичного результата измерения, %	Расширенная относительная неопределенность, $U_{отн}(\overline{X})$, при коэффициенте охвата $k = 2$ для среднего арифметического результата двух параллельных определений, %
Питьевые воды		
от 0,0005 до 0,005 включ.	40	36
свыше 0,005 до 0,05 включ.	24	21
свыше 0,05 до 25,0 включ.	16	14
Природные и сточные воды		
от 0,0005 до 0,01 включ.	50	44
свыше 0,01 до 1,0 включ.	34	31
свыше 1,0 до 25,0 включ.	24	22

Примечания

1. Значения $U_{отн}(X)$ и $U_{отн}(\overline{X})$ соответствуют характеристикам погрешности измерений (доверительным границам относительной погрешности измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$ и соответствующего числа параллельных определений)

2. В приложении к свидетельству о метрологической аттестации для $U_{отн}(X)$ и $U_{отн}(\overline{X})$ использованы обозначения U_1 и U_2 соответственно

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы.

3.1 Средства измерений

Анализатор жидкости «Флюорат-02»	ТУ 4321-001-20506233-94 ТУ 4215-001-45549798-2008
Весы лабораторные специального класса точности с ценой деления 0,1 мг и наибольшим пределом взвешивания 210 г	ГОСТ Р 53228 - 2008
Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности вместимостью 5, 10, 25 $см^3$	ГОСТ 29169-91
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227-91
Колбы мерные 2-100-2, 2-50-2	ГОСТ 1770-74
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 1770-74
Государственный стандартный образец состава раствора фенола (массовая концентрация 1 $мг/см^3$, относительная погрешность ± 1 % для вероятности $P = 0,95$)	ГСО 7270-96

Допускается использование средств измерений и стандартных образцов с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками. Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.2 Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709 - 72
Гексан, х.ч.	ТУ 6-09-4521-77
Бутиловый эфир уксусной кислоты (бутилацетат), х.ч.	ГОСТ 22300 - 76
Соляная кислота, х.ч.	ГОСТ 3118 - 77
Натрия гидроксид, х.ч.	ГОСТ 4328 - 77
Кислота фосфорная, х.ч.	ГОСТ 6552 - 80
Медь сернокислая 5-водная, ч.д.а.	ГОСТ 4165 - 78
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181-76

Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

3.3 Вспомогательные устройства

Стаканы лабораторные термостойкие вместимостью 50, 100, 500 $см^3$ ГОСТ 25336-82

Колбы конические вместимостью 100, 500 и 1000 $см^3$ типа Кн-1 ГОСТ 25336-82

Воронки делительные вместимостью 500, 250, 100 и 50 $см^3$ типа ВД-1 ГОСТ 25336-82

Аппарат для перегонки пробы, стеклянный (Приложение Б, Рис.Б.1)

Нагревательное устройство закрытого типа или электроплитка бытовая ГОСТ 14919-83

Бутыли из стекла с винтовыми пробками вместимостью 500 - 1000 $см^3$ для отбора и хранения проб

Порядок подготовки стеклянной посуды к измерениям изложен в Приложении В.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

4.1 МЕТОД А - Измерение массовой концентрации общих фенолов

Флуориметрический метод измерения массовой концентрации фенолов основан на извлечении фенолов из воды бутилацетатом, реэкстракции их в водный раствор гидроксида натрия и измерении их содержания по интенсивности флуоресценции фенолов после подкисления реэкстракта. В процессе измерения происходит возбуждение флуоресценции фенолов, ее регистрация и автоматическое вычисление массовой концентрации фенола при помощи градуировочной характеристики, заложенной в памяти анализатора.

4.2 МЕТОД Б - Измерение массовой концентрации летучих фенолов

Флуориметрический метод измерения массовой концентрации летучих фенолов включает операцию отгонки фенолов из пробы во-

ды с помощью перегонного устройства и измерение массовой концентрации фенолов в отгоне по методу, изложенному в п.4.1.

Метод рекомендуется для анализа окрашенных, мутных вод, а также вод с большим содержанием органических веществ, препятствующих разделению фаз при экстракции, и проб, содержащих гуминовые кислоты и лигнин.

Примечание - Если основу фенольных загрязнений составляет сам фенол, то величину, определяемую по методу Б, можно принять за фенольный индекс.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений массовой концентрации фенолов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79, а также требования, изложенные в технической документации на анализатор «Флюорат-02».

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и показавшего удовлетворительные результаты при выполнении процедур контроля качества результатов измерений.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Условия окружающей среды, при которых обеспечивается требуемая точность измерений, следующие:

- температура воздуха (20±5)°С;

- атмосферное давление 84,0 - 106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);
- влажность воздуха не более 80% при температуре 25°С;
- напряжение в сети (220±22) В;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: отбор и консервирование проб, подготовка анализатора к работе, контроль чистоты растворителей для экстракции фенолов, приготовление вспомогательных растворов и растворов для градуировки анализатора и градуировка анализатора жидкости «Флюорат-02».

8.1 Отбор и консервирование проб

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592-2000, отбор проб питьевой воды производится по ГОСТ Р 51593-2000, поверхностных вод - по ГОСТ 17.1.5.05-85, проб сточных вод – согласно ПНД Ф 12.15.1-08.

Отбор проб воды производят в стеклянные бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Методика подготовки стеклянной посуды изложена в Приложении В.

Анализ необходимо произвести в течение 8 час с момента отбора. При необходимости консервирования пробу подкисляют раствором фосфорной кислоты по п.8.3.7 до pH 4 (контроль по универсальному индикатору) и добавляют раствор сернокислой меди по п. 8.3.6 из расчета 5 $см^3$ на 1 $дм^3$ пробы. Срок хранения законсервированной пробы - не более 3 суток.

Объемы проб, отбираемые для анализа, зависят от ожидаемой массовой концентрации фенолов и составляет не менее 500 $см^3$ в диапазоне от 0,0005 до 0,01 мг/$дм^3$ (включительно), не менее 250 $см^3$ в диапазоне свыше 0,01 до 0,1 мг/$дм^3$ (включительно) и не менее 100 $см^3$ при больших концентрациях.

8.2 Подготовка анализатора к работе

Подготовку анализатора к работе производят в соответствии с Руководством по эксплуатации. В канал возбуждения помещают светофильтр № 1, в канал регистрации - № 3.

8.3 Приготовление вспомогательных растворов

8.3.1 Подготовка дистиллированной воды для приготовления растворов фенола

Дистиллированную воду для приготовления растворов фенола массовой концентрации 0,1 мг/дм^3 и менее и для разбавления проб перед использованием кипятят, охлаждают и хранят в стеклянной склянке с притертой пробкой во избежание насыщения кислородом воздуха. Срок хранения - 1 сутки.

8.3.2 Раствор гидроксида натрия, массовая доля 5%

В стакан из термостойкого стекла или коническую колбу помещают 95 см^3 воды и медленно, тщательно перемешивая, добавляют 5 г гидроксида натрия. Раствор хранят в полиэтиленовой бутыли. Срок хранения - 2 месяца.

8.3.3 Раствор фенола, массовая концентрация 100 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 при помощи пипетки отбирают 5 см^3 ГСО состава раствора фенола, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора - 2 месяца в холодильнике.

8.3.4 Раствор фенола, массовая концентрация 1 мг/дм^3

1 см^3 раствора фенола массовой концентрации 100 мг/дм^3 (п.8.3.3) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора - 2 недели в холодильнике.

8.3.5 Раствор соляной кислоты, молярная концентрация 5 моль/дм^3

К 300 см^3 дистиллированной воды медленно при перемешивании приливают 200 см^3 концентрированной соляной кислоты. Раствор хранят в стеклянной бутыли. Срок хранения не ограничен.

8.3.6 Раствор меди сернокислой

10 г меди сернокислой пятиводной растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды. Хранят в стеклянной склянке с притертой пробкой. Срок хранения - 3 месяца.

8.3.7 Раствор фосфорной кислоты, объемная доля 10 %

10 см^3 концентрированной фосфорной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 100 см^3. Срок хранения не ограничен.

8.3.8 Раствор гидроксида натрия, массовая доля 1 %

Раствор готовят разбавлением 20 см^3 раствора гидроксида натрия по п.8.3.2 до 100 см^3 дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в сосуде из полиэтилена - 2 месяца.

8.4 Контроль чистоты растворителя (бутилацетата) для экстракции фенолов

8.4.1 Предварительная градуировка анализатора

Проводят предварительную градуировку анализатора.

В память анализатора вводят значения С0 = 0,000; С1 = 1,000. Значение параметра «J0» устанавливают по дистиллированной воде, а параметра «J1» - по раствору фенола массовой концентрации 1 мг/дм^3 (п.8.3.4). При этом значения параметров «С2» - «С6» и «J2» - «J6» должны быть равны нулю.

8.4.2 Приготовление контрольного раствора

10 см^3 бутилацетата наливают в делительную воронку вместимостью 50 см^3 и приливают 10 см^3 раствора гидроксида натрия массовой доли 1% по п.8.3.8. После тщательного интенсивного перемешивания и расслоения фаз верхний слой отбрасывают, а нижний сливают в лабораторный стакан, добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п.8.3.5, раствор после добавления каждой капли перемешивают и определяют значение pH при помощи универсальной индикаторной бумаги. Требуемое значение pH 3-6. Полученный раствор (в дальнейшем - контрольный раствор) анализируют на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

Определяют массовую концентрацию фенола в контрольном растворе в режиме «Измерение». Если измеренное значение превышает 0,02 мг/дм^3, то растворитель необходимо подвергнуть очистке.

8.4.3 Очистка бутилацетата

С этой целью в делительной воронке вместимостью 1000 см^3 встряхивают 700 - 750 см^3 растворителя с 50 см^3 раствора гидроксида натрия по п.8.3.2 в течение 3 мин. Контролируют pH нижнего слоя при помощи универсальной индикаторной бумаги. Если реакция среды сильно щелочная (pH > 10), то растворитель промывают дистиллированной водой порциями по 50 см^3 до достижения нейтральной реакции промывных вод.

Затем растворитель сушат над безводным хлористым кальцием и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 124 - 126°С.

Аналогичным образом можно регенерировать собираемые остатки бутилацетата.

Примечание - Если после обработки бутилацетата раствором щелочи нижний слой имеет более низкое значение pH (pH $\leq$ 10), то обработку раствором гидроксида натрия повторяют до достижения сильно щелочной реакции нижнего слоя в результате обработки.

8.5 Приготовление градуировочных растворов

В делительную воронку вместимостью 50 см^3 помещают 10 см^3 дистиллированной воды, добавляют 10 см^3 бутилацетата и проводят экстракцию в течение 30 с. Водный (нижний) слой отбрасывают, а к органическому слою пипеткой добавляют 10 см^3 раствора гидроксида натрия по п.8.3.8 и проводят реэкстракцию в течение 30 с. Нижний слой помещают в сухой стаканчик вместимостью 25 - 50 см^3 и добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п.8.3.5, перемешивая и контролируя pH раствора при помощи универсального индикатора. Требуемое значение pH 3 - 6 (раствор № 1).

Одновременно готовят аналогичным образом градуировочный раствор, используя для этого вместо дистиллированной воды 10 см^3 раствора фенола по п.8.3.4 массовой концентрации 1 мг/дм^3 (раствор № 2).

8.6 Градуировка анализатора жидкости «Флюорат-02»

Градуировку осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции растворов № 1 и № 2, приготовленных по п.8.5.

Входят в меню «Градуировка», устанавливают C0=0 и C1=1,000. Значение параметра «J0» устанавливают по раствору №

1, а «J1» - по раствору № 2. При этом значения параметров «С2» - «С6» и «J2» - «J6» должны быть равны нулю.

Примечание - Порядок градуировки и проведения измерений с использованием анализаторов модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» приведен в Приложении Г.

8.7 Проверка приемлемости и контроль стабильности градуировочной характеристики

Проверку приемлемости градуировочной характеристики проводят непосредственно после установления градуировочной характеристики по п.8.6. Проверка состоит в измерении массовой концентрации фенола в одной или нескольких смесях (табл.2) в режиме «Измерение». Приготовление образца для измерений проводится по п.8.5, исходя из 10 $см^3$ смеси.

Измеряют массовую концентрацию фенола в подготовленном образце для проверки в режиме «Измерение» и сравнивают с действительным значением массовой концентрации фенола в смеси. Градуировочная характеристика признается приемлемой, если отклонение измеренного значения массовой концентрации фенола от заданного значения не превышает (по абсолютной величине) 10 % в диапазоне свыше 0,1 до 1,0 $мг/дм^3$ (включительно), а в диапазоне от 0,025 $мг/дм^3$ до 0,1 $мг/дм^3$ (включительно) 20 %.

Периодически проводят контроль стабильности градуировочной характеристики. Для этого приготавливают образцы для контроля аналогично проверке приемлемости градуировочной характеристики и измеряют массовую концентрацию фенола в режиме «Измерение» с использованием градуировочной характеристики, заложенной в память анализатора.

Градуировку признают стабильной, если отклонение измеренного значения массовой концентрации фенола от заданного значения не превышает (по абсолютной величине) 10 % в диапазоне свыше 0,1 до 1,0 $мг/дм^3$ (включительно), а в диапазоне от 0,025 $мг/дм^3$ до 0,1 $мг/дм^3$ (включительно) 20 %. В этом случае она может быть использована для проведения дальнейших измерений. В противном случае градуировку анализатора проводят заново.

Таблица 2 - Смеси для контроля градуировочной характеристики анализатора

№ смеси	Компоненты	Объем, $см^3$	Массовая концентрация фенола, $мг/дм^3$
1	Раствор фенола по п.8.3.4		1,0
2	Раствор фенола по п.8.3.4 Вода п.8.3.1	50 до 100	0,5
3	Раствор фенола по п.8.3.4 Вода п.8.3.1	20 до 100	0,2
4	Раствор фенола по п.8.3.4 Вода п.8.3.1	10 до 100	0,1
5	Смесь № 2 Вода п.8.3.1	5 до 50	0,05
6	Смесь № 2 Вода п.8.3.1	5 до 100	0,025

Периодичность контроля стабильности градуировочной характеристики регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории. Настоятельно рекомендуется проведение контроля стабильности после смены реактивов. Лаборатория вправе устанавливать собственные нормативы контроля, которые, однако, не должны превышать значений, приведенных выше.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Метод А - измерение массовой концентрации общих фенолов

9.1.1 Дозирование пробы

Для выполнения анализа отбирают аликвоту воды, объем которой регулируют в зависимости от предполагаемого значения массовой концентрации согласно рекомендациям табл.3. Одновремен-

но анализируют две аликвоты пробы. При проведении рутинных измерений допускается анализировать одну аликвоту.

Таблица 3 - Рекомендуемые объемы проб воды, экстрагента и реэкстрагента в зависимости от предполагаемого значения массовой концентрации фенолов

Диапазон значений массовой концентрации фенола, мг/дм^3	Объем пробы, см^3	Объем экстрагента, см^3	Объем реэкстрагента, см^3	N
От 0,0005 до 0,01 вкл.	250	25	5	50
Свыше 0,01 до 0,1 вкл.	100	10	10	10
Свыше 0,1 до 1,0 вкл.	10	10	10	1
Примечание - Коэффициент концентрирования N равен отношению объемов пробы и реэкстрагента				

Отбор проб для анализа производится мерным цилиндром (100 и 250 см^3) или пипеткой (10 см^3). При ожидаемой массовой концентрации фенолов выше 1 мг/дм^3 пробу разбавляют до значения массовой концентрации фенола от 0,1 до 1,0 мг/дм^3. Коэффициент разбавления (Q) равен соотношению объемов мерной колбы, в которой производится разбавление, и аликвоты пробы.

Допускается изменять соотношения объемов проб, экстрагента и реэкстрагента и, как следствие - коэффициент концентрирования *N* по сравнению с рекомендуемыми значениями, указанными в таблице 3 при условии обязательности проведения оперативного контроля процедуры измерений при реализации отдельно взятой контрольной процедуры (п.13).

9.1.2 Устранение мешающего влияния нефтепродуктов

Отмеренную аликвоту пробы помещают в делительную воронку (вместимость воронки должна превосходить суммарный объем пробы и экстрагента в 1,5 - 2 раза), добавляют раствор гидроксида натрия по п.8.3.2 из расчета 5 см^3 на 1 дм^3 пробы, приливают гексан и экстрагируют нефтепродукты в течение 1 мин. После разделения гексановый (верхний) слой отбрасывают, а нижний вновь обрабатывают гексаном. Объем гексана при каждой обработке составляет 10 – 25 см^3.

Примечание - После добавления раствора гидроксида натрия необходимо проверить pH смеси. Среда должна быть сильно щелочной (pH > 10). В противном случае добавляют дополнительное количество раствора гидроксида натрия до достижения указанных значений pH.

9.1.3 Экстракция фенолов из воды

После удаления нефтепродуктов к пробе добавляют раствор соляной кислоты по п.8.3.5 до достижения значения pH 3 - 6 (контроль по универсальному индикатору). Затем к водному слою приливают бутилацетат. Объем экстрагента указан в табл.3. Проводят экстракцию в течение 30 с. После отстаивания и разделения нижний (водный) слой отбрасывают, а к верхнему (органическому) добавляют 5 или 10 $см^3$ реэкстрагента - раствора гидроксида натрия по п.8.3.8 (объем приведен в табл.3) и проводят реэкстракцию в течение 30 с. Нижний (водный) слой помещают в сухой стаканчик вместимостью 25 - 50 $см^3$ и добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п.8.3.5. Перемешивают и контролируют pH раствора после добавления каждой капли при помощи универсального индикатора. Требуемое значение pH 3 - 6. Обработанная таким способом проба готова к проведению измерений по п.9.1.4.

9.1.4 Измерение массовой концентрации фенолов

Измеряют не менее двух раз массовую концентрацию фенолов в полученном растворе в режиме «Измерение» и находят среднее арифметическое.

9.1.5 Приготовление холостой пробы

Холостую пробу необходимо готовить только при работе с пробами в диапазоне массовых концентраций 0,0005 - 0,01 $мг/дм^3$. В качестве холостой пробы используют 10 $см^3$ дистиллированной воды, которая применялась для приготовления растворов для градуировки анализатора; объемы органического растворителя и гидроксида натрия совпадают с объемами, использованными при анализе проб. Проводят все операции по п.п.9.1.2 - 9.1.4 аналогично анализируемой пробе.

9.2 Метод Б - Измерение массовой концентрации летучих фенолов

Отбирают аликвоту пробы в соответствии с рекомендациями табл.3, подкисляют ее до pH 1 - 2 раствором фосфорной кислоты по п.8.3.7, добавляют 5 см^3 раствора сернокислой меди (п.8.3.6) и осуществляют перегонку[1].(Приложение Б, рис.Б.1) В приемник следует внести 5 см^3 раствора гидроксида натрия по п.8.3.2 и погрузить в него конец аллонжа. Отгоняют не менее 80% объема взятой пробы. Отгон переносят в делительную воронку и дважды обрабатывают 10 - 25 см^3 гексана в течение 1 мин. Гексан отбрасывают, а в водном слое определяют фенолы по п.9.1.3 - 9.1.4.

При ожидаемой массовой концентрации фенолов выше 1 мг/дм^3 пробу перед перегонкой разбавляют дистиллированной водой до значений массовой концентрации фенола от 0,1 до 1,0 мг/дм^3.

При анализе проб в диапазоне массовой концентрации от 0,0005 до 0,01 мг/дм^3 анализируют холостую пробу согласно п.9.1.5.

Допускается изменять соотношения объемов проб, экстрагента и реэкстрагента и, как следствие - коэффициент концентрирования N по сравнению с рекомендуемыми значениями, указанными в таблице 3 при условии обязательности проведения оперативного контроля процедуры измерений при реализации отдельно взятой контрольной процедуры (п.13).

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию фенолов в пробе воды вычисляют по формуле:

$$X = (C_{изм} - C_{хол}) \cdot Q / N, \qquad (1)$$

где X - массовая концентрация фенолов в анализируемой пробе воды, мг/дм^3;

$C_{изм}$ - измеренная массовая концентрация фенолов в растворе, полученном из анализируемой пробы (п.9.1.4 или 9.2), мг/дм^3;

---

[1] Если пробу консервировали согласно п.8, то растворы фосфорной кислоты и сернокислой меди не добавляют, если pH пробы менее двух. В противном случае добавляют раствор фосфорной кислоты по п.8.3.7 до достижения значения pH 1 – 2.

$C_{хол}$ - измеренная массовая концентрация фенолов в растворе, полученном из холостой пробы (п.9.1.5), мг/дм^3;

N - коэффициент концентрирования (табл.3);

Q - коэффициент разбавления пробы; если пробу не разбавляют, то $Q = 1$.

Если холостую пробу не готовят, то полагают $C_{хол} = 0$.

За результат измерения массовой концентрации фенолов в пробе принимают единичный результат или среднее арифметическое значение результатов $n = 2$ параллельных определений, для которых выполняется условие:

$$X_{max} - X_{min} \le 0{,}01 \cdot \overline{X} \cdot r, \qquad (2)$$

где X_{max} - больший результат параллельного определения, мг/дм^3;

X_{min} - меньший результат параллельного определения, мг/дм^3;

$\overline{X}$ - среднее арифметическое результатов параллельных определений, мг/дм^3;

r - значение предела повторяемости (табл.4), %.

Таблица 4 - Значения пределов повторяемости для доверительной вероятности $P = 0{,}95$

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
Питьевые воды	
от 0,0005 до 0,005 вкл.	36
свыше 0,005 до 0,05 вкл.	22
свыше 0,05 до 25,0 вкл.	14
Природные и сточные воды	
от 0,0005 до 0,01 вкл.	48
свыше 0,01 до 1,0 вкл.	28
свыше 1,0 до 25,0 вкл.	20

При невыполнении условия (2) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определе-

ний и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

1. $\overline{X} \pm U(\overline{X})$, мг/дм^3,

где $\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, мг/дм^3;

$U(\overline{X})$ - значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2 для среднего арифметического двух параллельных определений), мг/дм^3:

$$U(\overline{X}) = 0{,}01 \cdot U_{отн}(\overline{X}) \cdot \overline{X} \qquad (3)$$

Значения $U_{отн}(\overline{X})$ приведены в таблице 1.

2. $X \pm U(X)$, мг/дм^3,

где X - единичный результат измерений, мг/дм^3;

$U(X)$ - значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2 для единичного результата измерений), мг/дм^3:

$$U(X) = 0{,}01 \cdot U_{отн}(X) \cdot X. \qquad (4)$$

Значения $U_{отн}(X)$ приведены в таблице 1.

Допускается результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm U_л$, мг/дм^3

где X - результат измерений, полученный в точном соответствии с прописью методики [единичный результат или среднее (среднее арифметическое или медиана) результатов параллельных определений], мг/дм^3;

$U_л$ - значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленное при реализации методики в лаборатории для единичного результата или среднего арифметического параллельных определений, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений, мг/дм^3.

Примечание - При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают число результатов парал-

лельных определений, использованных для расчета результата измерений, а также способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана).

12 ПРОВЕРКА СОВМЕСТИМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Расхождение между результатами единичных измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости:

$$| X_{1,лаб} - X_{2,лаб} | \leq 0,01 \cdot X_{ср} \cdot R \qquad (5)$$

где $X_{1,лаб}$ - результат измерений, полученный в первой лаборатории, мг/дм^3;

$X_{2,лаб}$ - результат измерений, полученный во второй лаборатории, мг/дм^3;

$X_{ср}$ - среднее арифметическое результатов измерений в обеих лабораториях, мг/дм^3;

R - значение предела воспроизводимости (табл.5), %.

Если в каждой из двух лабораторий получено по два результата параллельных определений, то расхождение между средними арифметическими значениями, полученными в лабораториях, не должно превышать критической разности $CD_{0,95}$ (табл.5):

$$| \overline{X}_{1,лаб} - \overline{X}_{2,лаб} | \leq 0,01 \cdot \overline{X}_{ср} \cdot CD_{0,95} \qquad (6)$$

где $\overline{X}_{1,лаб}$ - результат измерений, полученный в первой лаборатории, мг/дм^3;

$\overline{X}_{2,лаб}$ - результат измерений, полученный во второй лаборатории, мг/дм^3;

$\overline{X}_{ср}$ - среднее арифметическое результатов измерений в обеих лабораториях, мг/дм^3.

При выполнении условий (5) и (6) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 5 - Значения пределов воспроизводимости и критической разности для доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами, полученными в разных лабораториях), R, %	Критическая разность (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $CD_{0,95}$, %
Питьевые воды		
от 0,0005 до 0,005 вкл.	56	50
свыше 0,005 до 0,05 вкл.	34	29
свыше 0,05 до 25,0 вкл.	22	20
Природные и сточные воды		
от 0,0005 до 0,01 вкл.	70	62
свыше 0,01 до 1,0 вкл.	48	43
свыше 1,0 до 25,0 вкл.	34	31
Примечание - В Рекомендациях РМГ 76-2004 критическая разность называется пределом воспроизводимости для двух результатов анализа, и для нее используется обозначение R		

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и показателей правильности.

Оперативный контроль процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля $K_д$. Образцами для контроля являются рабочие пробы природных, сточных и питьевых вод. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X' - X - C_д |, \qquad (7)$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации фенолов в рабочей пробе (п.10), мг/дм^3;

X' - результат контрольного измерения массовой концентрации фенолов в пробе с известной добавкой (п.10), мг/дм^3;

$C_д$ - величина добавки фенолов, мг/дм^3.

Величина добавки должна составлять от 50 до 150 % от содержания фенолов в исходной пробе. Объем добавки не должен превышать 5 % объема пробы. Если содержание фенолов в исходной пробе меньше нижней границы диапазона измерений, то величина добавки должна в 2 – 3 раза превышать нижнюю границу диапазона измерений. Величину добавки ($C_д$, мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$C_д = \frac{C_o \cdot V_o}{V}, \qquad (8)$$

где C_o - массовая концентрация фенолов в стандартном образце (аттестованной смеси), использованном для внесения добавки, мг/дм^3;

V_o - объем стандартного образца (аттестованной смеси), внесенного в качестве добавки, см^3;

V - объем пробы, см^3.

Норматив контроля $K_д$ рассчитывают по формуле

$$K_д = \sqrt{U_{л,X}^2 + U_{л,X'}^2} \qquad (9)$$

где $U_{л,X}$ и $U_{л,X'}$ - показатели точности результатов измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации фенолов в рабочей

пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм^3.

Если в лаборатории установлены значения расширенной относительной неопределенности ($\tilde{U}_{л,X}$ и $\tilde{U}_{л,X'}$), то значения $U_{л,X}$ и $U_{л,X'}$ вычисляют по формулам:

$$U_{л,X} = 0{,}01 \cdot \tilde{U}_{л,X} \cdot X;\ U_{л,X'} = 0{,}01 \cdot \tilde{U}_{л,X'} \cdot X' \qquad (10)$$

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K_д, \qquad (11)$$

Если неравенство (11) не выполняется, то процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

Примечание - Допустимо показатели точности измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражений: $U_л = 0{,}84 \cdot U(X)$ или $U_л = 0{,}84 \cdot U(\bar{X})$ в зависимости от числа выполняемых параллельных определений (значения $U(X)$ и $U(\bar{X})$ вычисляют по формулам (4) и (3) соответственно), с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)
БЮДЖЕТ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Бюджет неопределенности измерений приведен в таблицах А.1 и А.2.

Таблица А.1 - Бюджет неопределенности измерений (питьевые воды)

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		1	2	3
Опорное значение величины добавки u_1, %	В	1,9	1,5	1,5
Установление величины смещения методом добавок u_2, %	А	8,8	5,8	3,5
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости* u_r, %	А	13,0	8,0	5,0
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности** $u_{I(T,O,E)}$, %	А	17,5	10,0	7,2
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		20	12	8
Расширенная относительная неопределенность $U_{отн}(X)$ (коэффициент охвата k =2) результата единичного измерения, %		40	24	16
Расширенная относительная неопределенность $U_{отн}(\overline{X})$ (коэффициент охвата k =2) среднего арифметического результатов двух параллельных определений, %		36	21	14

Примечания

1. Графа 1 соответствует диапазону значений массовой концентрации фенолов от 0,0005 до 0,005 мг/дм^3 вкл. графа 2 - диапазону свыше 0,005 до 0,05 (вкл.) мг/дм^3, графа 3 - диапазону свыше 0,05 до 25 мг/дм^3 (вкл.).

2. (*) Учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности

3. (**) Факторы «время», «оператор», «оборудование»

Таблица А.2 - Бюджет неопределенности измерений (природные и сточные воды)

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		1	2	3
Опорное значение величины добавки u_1, %	B	1,9	1,5	1,5
Установление величины смещения методом добавок u_2, %	A	14,0	7,5	5,5
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости* u_r, %	A	17,0	10,0	7,0
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности** $u_{I(T,O,E)}$, %	A	20,5	15,0	10,5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		25	17	12
Расширенная относительная неопределенность $U_{отн}(X)$ (коэффициент охвата k =2) результата единичного измерения, %		50	34	24
Расширенная относительная неопределенность $U_{отн}(\overline{X})$ (коэффициент охвата k =2) среднего арифметического результатов двух параллельных определений, %		44	31	22

Примечания

1. Графа 1 соответствует диапазону значений массовой концентрации фенолов от 0,0005 до 0,01 мг/дм^3 вкл. графа 2 - диапазону свыше 0,01 до 1,0 (вкл.) мг/дм^3, графа 3 - диапазону свыше 1,0 до 25 мг/дм^3 (вкл.).

2. (*) Учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности

3. (**) Факторы «время», «оператор», «оборудование»

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)
СХЕМА УСТАНОВКИ ДЛЯ ОТГОНКИ ФЕНОЛОВ

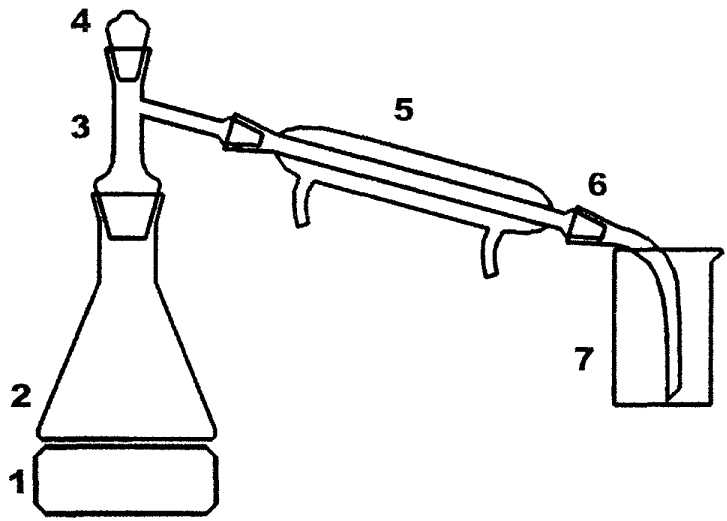


Рис.Б.1 - Схема установки для отгонки фенолов

1- электроплитка, 2- плоскодонная колба, 3- насадка, 4- пробка, 5- холодильник, 6- аллонж, 7- приемник

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(рекомендуемое)
ПОДГОТОВКА ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДЫ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений массовой концентрации фенолов необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды, руководствуясь следующими правилами.

В.1 Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированную серную кислоту или концентрированную азотную кислоту. КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ использовать для мытья соду, щелочи, все виды синтетических моющих средств, хромовую смесь.

В.2 Посуда предварительно отмывается водопроводной водой, затем в нее наливают приблизительно на 1/2 объема кислоту (п.В.1) и тщательно обмывают ею всю внутреннюю поверхность, а затем выливают в специальный сосуд. Пипетки при помощи груши несколько раз заполняют кислотой выше метки. После промывания посуды водопроводной водой (не менее 5 раз) ее окончательно споласкивают дистиллированной водой (2-3 раза).

В.3 Для каждого раствора необходимо использовать свою пипетку. Раствор из колбы наливают в стаканчик и из него набирают в пипетку. ЗАПРЕЩАЕТСЯ погружать пипетку во весь объем раствора во избежание загрязнения.

В.4 Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения фенолов.

В.5 Запрещается смазывать шлифы и краны делительной воронки всеми видами смазок. Если смазка присутствует, то ее обязательно удаляют. Для этого ее сначала снимают механически фильтровальной бумагой, затем носик воронки и кран замачивают на несколько часов в хлороформе. После этого воронку моют серной кислотой и водой (п.В.2).

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(рекомендуемое)
ПОРЯДОК ГРАДУИРОВКИ И ИЗМЕРЕНИЯ ПРОБ НА АНАЛИЗАТОРАХ МОДИФИКАЦИЙ «ФЛЮОРАТ-02-1» И «ФЛЮОРАТ-02-3»

При проведении предварительной градуировки анализатора по п.8.4.1 методики установку режима «Фон» проводят по дистиллированной воде, а параметра «А» в режиме «Градуировка» - по раствору фенола массовой концентрации 1 мг/дм^3 (п.8.3.4). Параметр «С» задают равным 1,000.

Градуировку анализатора по п.8.6 проводят следующим образом. Кювету с градуировочным раствором № 1 помещают в кюветное отделение и нажимают клавишу «Ф». Значение фонового сигнала, появляющееся на индикаторе анализатора, записывают в журнал.

Далее в память анализатора вводят значение «С» = 1,000 и помещают в кюветное отделение кювету с градуировочным раствором № 2, после чего нажимают клавишу «Г». Значение градуировочного множителя, появляющееся на индикаторе анализатора, также записывают в журнал. Допускается вводить известное значение градуировочного множителя с клавиатуры.

После градуировки анализатора проводят контроль построения градуировочной характеристики согласно п.8.7 методики, помещая кювету с соответствующим образцом в кюветное отделение анализатора и нажимая клавишу «И». Измеренное значение высвечивается на табло. Аналогичным образом измеряют подготовленные растворы проб.

При использовании анализаторов модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» контроль стабильности градуировочной характеристики не проводят, поскольку градуировка анализатора проводится заново после каждого включения анализатора в сеть.

0011

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)
Государственный научный метрологический институт

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 223.1.0107/01.00258/2010

Методика измерений массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в пробах
наименование методики (метода), включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений
«Флюорат-02»,
предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава
область использования
питьевых, природных и сточных вод,
разработанная ООО «Люмэкс-маркетинг», 199155, г. Санкт-Петербург, Морская
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику (метод)
набережная, дом 31, корпус 1, литер «А»,
и содержащаяся в ПНДФ 14.1:2:4.182-02 «Методика измерений массовой концентрации
обозначение и наименование документа, содержащего методику (метод)
фенолов (общих и летучих) в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим
методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02», 2010 г., на 29 листах
года утверждения, число страниц

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.
Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.
теоретических и (или) экспериментальных исследований
В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.
нормативно-правовой документ (при наличии), и ГОСТ Р 8.563 и другие документы

Показатели точности измерений приведены в приложении на 3 л.

Зам.директора по научной работе С.В.Медведевских

Зав.лабораторией Г.И.Терентьев

Дата выдачи: 24.09.2010г.

Рекомендуемый срок пересмотра методики (метода) измерений:

МП:

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству № 223.1.0107/01.00258/2010 об аттестации
регистрационный номер

методики измерений массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»,
на 3 листах

1 Показатели точности измерений[1] приведены в таблице 1.1

Таблица 1.1 - Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Наименование компонента	Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U_1, при коэффициенте охвата k = 2 (для единичного результата измерения), %	Расширенная относительная неопределенность[3], U_2, при коэффициенте охвата k = 2 (для среднего арифметического результата двух параллельных определений), %
Фенолы (общие и летучие)	Питьевые воды			
	от 0,0005 до 0,005 включ.	20	40	36
	св. 0,005 до 0,05 включ.	12	24	21
	св. 0,05 до 25 включ.	8	16	14
	Природные и сточные воды			
	от 0,0005 до 0,01 включ.	25	50	44
	св. 0,01 до 1 включ.	17	34	31
	св. 1 до 25 включ.	12	24	22

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации фенолов (общих и летучих)

Таблица 2.1 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в питьевых водах

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		В диапазоне от 0,0005 до 0,005 включ. (мг/дм^3)	В диапазоне св. 0,005 до 0,05 включ. (мг/дм^3)	В диапазоне св. 0,05 до 25 включ. (мг/дм^3)
Опорное значение величины добавки u_1	B	1,9	1,5	1,5
Установление величины смещения методом добавок u_2	A	8,8	5,8	3,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r	A	13,0	8,0	5,0
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_{I(ТОБ)}$	A	17,5	10,0	7,2
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %		20	12	8
Расширенная относительная неопределенность, U_1, при k=2 (для единичного результата измерения), %		40	24	16
Расширенная относительная неопределенность, U_2, при k=2 (для среднего арифметического результата двух параллельных определений), %		36	21	14

Эксперт в области аттестации
методик (методов) измерений
(сертификат № RUM 01.111.33.00233-2)
Дата выдачи: 24.09.2010г.

Кочергина О.В. Кочергина

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п.3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений.
[2] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.
[3] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.
[4] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ
к свидетельству № 223.1.0107/01.00258/2010 об аттестации
регистрационный номер

методики измерений массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»,
на 3 листах

Таблица 2.2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в природных и сточных водах

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		В диапазоне от 0,0005 до 0,005 включ. (мг/дм^3)	В диапазоне св. 0,005 до 0,05 включ. (мг/дм^3)	В диапазоне св. 0,05 до 25 включ. (мг/дм^3)
Опорное значение величины добавки u_1	B	1,9	1,5	1,5
Установление величины смещения методом добавок u_2	A	14,0	7,5	5,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[5], u_r	A	17,0	10,0	7,0
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_{I(ПОВ)}$	A	20,5	15,0	10,5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %		25	17	12
Расширенная относительная неопределенность, U_1, при k=2 (для единичного результата измерения), %		50	34	24
Расширенная относительная неопределенность, U_2, при k=2 (для среднего арифметического результата двух параллельных определений), %		44	31	22

3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Таблица 3.1 – Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в питьевых водах

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности P=0,95, %		
		В диапазоне от 0,0005 до 0,005 включ. (мг/дм^3)	В диапазоне св. 0,005 до 0,05 включ. (мг/дм^3)	В диапазоне св. 0,05 до 25 включ. (мг/дм^3)
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r		
		36	22	14
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R[6]		
		56	34	22

Эксперт в области аттестации
методик (методов) измерений
(сертификат № RUM 01.111.33.00233-2)
Дата выдачи: 24.09.2010г.

Кочергина О.В. Кочергина

[5] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности

[6] Результаты измерений на идентичных пробах вод, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости (R) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ
к свидетельству № 223.1.0107/01.00258/2010 об аттестации
регистрационный номер

методики измерений массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02», на 3 листах

Т а б л и ц а 3.2 – Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в природных и сточных водах

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности P=0,95, %		
		В диапазоне от 0,0005 до 0,01 включ. (мг/дм^3)	В диапазоне св. 0,01 до 1 включ. (мг/дм^3)	В диапазоне св. 1 до 25 включ. (мг/дм^3)
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r		
		48	28	20
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R[7]		
		70	48	34

Эксперт в области аттестации
методик (методов) измерений
(сертификат № RUM 01.111.33.00233-2)
Дата выдачи: 24.09.2010г.

О.В. Кочергина

[7] Результаты измерений на идентичных пробах вод, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости (R) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений.

gost.e-ecolog.ru