ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора
ФГБУ «Федеральный центр анализа
и оценки техногенного воздействия»
_____ А.Г.Кудрявцев
декабря 2017 г

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:4.57-96

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(издание 2017 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика измерений аттестована Центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» Уральского отделения РАН (Аттестат аккредитации № RA.RU.310657 от 12.05.2015), рассмотрена и одобрена федеральным государственным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики введено в действие взамен ПНД Ф предыдущего издания и действует со 2 июля 2018 года до выхода нового издания.

Методика зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений. Информация о методике представлена на сайтах gost.e-ecolog.ru в разделе «Сведения об аттестованных методиках (методах) измерений» и gost.e-ecolog.ru разделе «Методики анализа».

Заместитель директора ФГБУ «ФЦАО» А.Б. Сучков

Разработчик:

© ЗАО «РОСА», 1996

Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, 7, стр. 35
Телефон: (495) 502-44-22, телефон/факс: (495) 439-52-13
http:// gost.e-ecolog.ru
e-mail: gost.e-ecolog.ru

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику измерений массовых концентраций ароматических углеводородов (бензола и его производных) методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора в пробах питьевых, природных и сточных вод.

Примечание – Под питьевыми водами подразумеваются воды централизованных и нецентрализованных систем водоснабжения, воды расфасованные в емкости (упакованная питьевая вода), минеральные воды. Под природными водами подразумеваются поверхностные и подземные воды, в том числе источники питьевого водоснабжения, грунтовые, талые, атмосферные осадки (дождь, снег, град). Под сточными водами подразумеваются воды производственные, хозяйственно-бытовые, ливневые и очищенные.

Допускается применение методики для анализа вод бассейнов и аквапарков, технических вод (открытых и закрытых систем технического водоснабжения, восстановленных), вытяжек (из материалов, используемых в системах водоснабжения, из продукции, изготовленной из полимерных материалов, из укупорочных материалов, из продукции текстиля, меха и кожи, из материалов, используемых при изготовлении игрушек и прочей продукции).

Диапазоны измерений определяемых показателей приведены в таблице 1.

Блок-схема проведения анализа приведена в приложении А.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 12.0.004-2015 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.

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

ГОСТ 3022-80 Водород технический. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб.

ГОСТ Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия.

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

ГОСТ Р 56237-2014 Вода питьевая. Отбор проб на станциях

водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах.

ГОСТ OIML R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.

МУ 2.1.4.2898-11 Методические указания. Санитарно-эпидемиологические исследования (испытания) материалов, реагентов и оборудования, используемых для водоочистки и водоподготовки.

МУК 4.1/4.3.2038-05 Методы контроля. Химические факторы/физические факторы. Санитарно-эпидемиологическая оценка игрушек. Методические указания.

ТУ 51-940-80 Гелий газообразный (сжатый).

Примечание – Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений определяемых показателей, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), ± δ, %
Бензол			
от 0,005 до 0,05 включ.	14	21	42
св. 0,05 до 0,5 включ.	12	17,5	35
св.0,5 до 40 включ.	8	12	24
Толуол			
от 0,005 до 0,01 включ.	16	24	48
св. 0,01 до 0,05 включ.	12	18	36
св. 0,05 до 0,5 включ.	8	12,5	25
св. 0,5 до 40 включ.	6	8,5	17

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm \delta$, %
Этилбензол			
от 0,0025 до 0,005 включ.	16	24	48
св. 0,005 до 0,05 включ.	12	17,5	35
св. 0,05 до 40 включ.	8	12,5	25
о-Ксилол			
от 0,0025 до 0,005 включ.	15	22,5	45
св. 0,005 до 0,2 включ.	10	15	30
св. 0,2 до 40 включ.	7	10	20
м-Ксилол			
от 0,0025 до 0,005 включ.	15	22,5	45
св. 0,005 до 0,2 включ.	10	15	30
св. 0,2 до 40 включ.	7	10	20
п-Ксилол			
от 0,0025 до 0,005 включ.	15	22,5	45
св. 0,005 до 0,2 включ.	10	15	30
св. 0,2 до 40 включ.	7	10	20
Стирол			
от 0,005 до 0,01 включ.	15	22,5	45
св. 0,01 до 0,5 включ.	9	14	28
св. 0,5 до 40 включ.	7	10	20

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения массовой концентрации бензола и его производных выполняют путем анализа равновесной паровой фазы («Head Space») пробы воды методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора с последующей идентификацией по временам удерживания и определением массовых концентраций индивидуальных веществ по установленным градуировочным характеристикам.

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

5.1.1 Весы лабораторные общего назначения специального или высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 303 г по

ГОСТ OIML R 76-1 или по ГОСТ Р 53228.

5.1.2 Хроматограф газовый, например «Agilent 7890B» фирмы «Agilent Technologies» в комплекте:

- детектор пламенно-ионизационный.
- устройство для автоматического термостатирования, отбора и ввода проб (автосэмплер) для анализа равновесного пара (Head-Space), Agilent G 7697A фирмы «Agilent Technologies» (с вводом пробы с помощью петли).
- колонка хроматографическая капиллярная кварцевая длиной 25 м, диаметром 0,32 мм, толщиной пленки 0,25 мкм с фазой β-циклодекстрин, например CP-Chirasil-DEX CB фирмы «Varian» или DB-FFAP.

Примечание 1 – Допускается использовать колонку с другой неподвижной фазой и другими размерами, если эта колонка обеспечивает удовлетворительное разделение определяемых соединений и не ухудшает метрологические характеристики методики.

Примечание 2 – Допускается использовать хроматограф любой марки, позволяющий проводить хроматографический анализ в условиях, приведенных в п. 10.1, с необходимой чувствительностью, не ухудшая метрологические характеристики методики.

5.1.3 Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или воды для лабораторного анализа степени чистоты 2 по ГОСТ Р 52501.

5.1.4 Компьютер персональный, позволяющий работать с программным обеспечением для управления хроматографом, сбора информации и обработки хроматограмм.

5.1.5 Принтер любой модели.

5.1.6 Устройство для обжима алюминиевых колпачков диаметром 20 мм на горлышке флакона (например, фирмы «Agilent Technologies»).

5.1.7 Холодильник бытовой, обеспечивающий температуру холодильной камеры (2 – 10) °С и морозильной камеры минус (12 – 24) °С.

5.2 Лабораторная посуда

5.2.1 Колбы мерные с притертыми пробками вместимостью 10 и 50 $см^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

5.2.2 Микрошприцы вместимостью 0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,5 и 1,0 $см^3$, например фирмы «Hamilton».

5.2.3 Пипетки градуированные вместимостью 1; 5; 10; 15 и 25 $см^3$ по ГОСТ 29227, класс точности 2.

5.2.4 Флаконы, герметично закрывающиеся, вместимостью 20 $см^3$ в комплекте с алюминиевыми колпачками и резиновыми прокладками с тефлоновым покрытием.

5.3 Реактивы и материалы

5.3.1 Гелий сжатый по ТУ 51-940.

5.3.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты) (далее – вода дистиллированная).

5.3.3 Водород сжатый по ГОСТ 3022.

5.3.4 Воздух сжатый по ТУ 6-21.

5.3.5 Метанол квалификации «для спектроскопии», например фирмы «MERCK» или любого другого производителя.

Примечание – Допускается использовать для разбавления проб и приготовления градуировочных растворов воду питьевую (расфасованную в емкости) из подземных источников, не содержащую определяемые в методике ароматические соединения, например, «Evian» (Франция).

5.4 Стандартные образцы. Аттестованные растворы. Вещества гарантированной чистоты

Стандартные образцы бензола, толуола, этилбензола, о-ксилола, м-ксилола, п-ксилола, стирола (СО) в виде чистых веществ с содержанием основного вещества не менее 98 % или в виде растворов в метаноле с относительной погрешностью аттестованного значения не более ±5 %.

Примечания –

1 Допускается использование веществ гарантированной чистоты импортного производства, например фирм «ChemService», «Supelco» и др.

2 Допускается использование утвержденных типов средств измерений любых производителей, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

3 Допускается использование оборудования, материалов и реактивов с характеристиками, не хуже, чем у вышеуказанных, в том числе импортных.

6 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

6.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

6.2 При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019.

6.3 Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

6.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие среднее специальное или высшее образование химического профиля, владеющие методом хроматографического анализа, знающие конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(20 – 28) °С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С
напряжение в сети	(220 ± 22) В

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

9.1 Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ 31861 и ГОСТ Р 56237 в герметично закрывающиеся стеклянные флаконы, заполняя их до пробки. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 50 $см^3$.

9.2 Отобранную пробу анализируют в течение суток с момента отбора. Вытяжку анализируют в течение суток с момента приготовления. Если в указанный срок анализ не начат, то проба воды и вытяжки может дополнительно храниться при температуре (2 – 10) °С в течение 5 суток.

9.3 При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- место, дата и время отбора;
- цель анализа;
- шифр пробы;
- должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Подготовка аппаратуры

Подготовку хроматографа и компьютера к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. На компьютере в программе управления создают метод анализа с использованием абсолютной градуировки согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения. В качестве газа-носителя используют гелий.

Рекомендуемые параметры хроматографического анализа для газового хроматографа «Agilent»

Температура детектора	250 – 300 °С
Температура испарителя	200 °С
Температура термостата колонок	
начальная	40 – 45 °С
конечная	90 °С
Скорость подъема температуры	5 – 10 °С/мин
Термостатирование при начальной температуре	4 – 6 мин

Термостатирование при конечной температуре	1 мин
Расходы газов	
газа-носителя	2 $см^3$/мин
водорода	30 $см^3$/мин
воздуха	300 $см^3$/мин
Скорость поддувочного газа (гелия) (Make-up) –	28 $см^3$/мин
Деление потока в инжекторе	1:5 – 1:10

Рекомендуемые параметры автосэмплера Agilent G 7697A

Время термостатирования пробы	15 – 20 мин
Заполняемая образцом петля	1 – 3 $см^3$
Газ, создающий давление во флаконе	гелий
Продолжительность выдержки под давлением	0,40 мин
Продолжительность заполнения иглы	0,20 мин
Период уравновешивания в петле	0,10 мин
Продолжительность введения образца	1 мин
Температура термостата	90 °С
Температура клапана	105 °С
Температура переходной линии	115 °С

Примечание – Допускается изменять условия хроматографирования в зависимости от номенклатуры определяемых ароматических углеводородов и используемой хроматографической колонки.

10.2 Подготовка хроматографической колонки

Капиллярную колонку с неподвижной фазой кондиционируют в соответствии с инструкцией, прилагаемой к колонке. Завершив кондиционирование, колонку охлаждают, подсоединяют к детектору и выводят хроматограф на рабочий режим.

10.3 Приготовление градуировочных растворов

10.3.1 Основные градуировочные растворы определяемых веществ в метаноле с массовой концентрацией 1000 мкг/$см^3$

Растворы готовят весовым методом из веществ гарантированной чистоты или используют в качестве основных растворов стандартные образцы в виде растворов в метаноле.

Приготовленные основные растворы и стандартные образцы после вскрытия ампулы хранят не более 3 месяцев в герметично укупоренных флаконах при температуре минус (18 – 24) °С, если в документации на стандартные образцы не указаны другие условия хранения вскрытых ампул.

10.3.2 Промежуточный градуировочный раствор №1 с массовой концентрацией каждого из определяемых веществ 5 мкг/см^3

Раствор готовят разведением основных градуировочных растворов метанолом. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3, содержащую (3 – 5) см^3 метанола, микрошприцем последовательно вносят по 0,05 см^3 основного градуировочного раствора каждого из определяемых веществ и доводят объем раствора до метки метанолом.

Промежуточный градуировочный раствор хранят не более 3 месяцев в холодильнике при температуре минус (18 – 24) °С в герметично закрытой емкости. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

10.3.3 Промежуточный градуировочный раствор №2 с массовой концентрацией каждого из определяемых веществ 50 мкг/см^3

Раствор готовят разведением основных градуировочных растворов метанолом. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3, содержащую (3 – 5) см^3 метанола, микрошприцем последовательно вносят по 0,5 см^3 основного градуировочного раствора каждого из определяемых веществ и доводят объем раствора до метки метанолом.

Промежуточный градуировочный раствор хранят не более 3 месяцев в холодильнике при температуре минус (18 – 24) °С в герметично закрытой емкости. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

10.3.4 Градуировочные растворы

Градуировку хроматографа проводят по шести градуировочным растворам: C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 и C_6 (табл. 2). Градуировочные растворы о-ксилола, м-ксилола, п-ксилола, этилбензола, бензола, толуола и стирола готовят непосредственно перед использованием. Растворы с массовыми концентрациями C_1, C_2 и C_3 готовят из промежуточного градуировочного раствора №1 (10.3.2). Для этого в мерные колбы вместимостью 50 см^3 помещают необходимое количество промежуточного раствора (табл. 2) и доводят объемы растворов до метки дистиллированной водой.

Растворы с массовыми концентрациями C_4, C_5 и C_6 готовят из промежуточного раствора №2 (10.3.3). Для этого в мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают необходимое количество промежуточного раствора №2 (табл. 2) и доводят объемы растворов до метки дистиллированной водой.

При установлении градуировочной характеристики о-ксилола, м-ксилола, п-ксилола и этилбензола используют результаты хроматографирования градуировочных растворов C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 и C_6. При установлении градуировочной характеристики бензола, толуола и стирола используют результаты хроматографирования растворов C_2, C_3, C_4, C_5 и C_6.

Таблица 2 – Приготовление градуировочных растворов (C_1-C_6)

Градуировочный раствор	Массовая концентрация ароматических соединений в градуировочном растворе, мг/дм^3	Объем промежуточного градуировочного раствора №1 (5 мкг/см^3), см^3	Объем промежуточного градуировочного раствора №2 (50 мкг/см^3), см^3
C_1	0,0025	0,025	-
C_2	0,0050	0,050	-
C_3	0,1	1,00	-
C_4	0,2	-	0,20
C_5	0,5	-	0,50
C_6	1,0	-	1,00

Градуировочные растворы используют свежеприготовленными.

Примечание – Допускается использовать градуировочные растворы с другими массовыми концентрациями определяемых веществ, но в пределах их диапазонов измерений, с соответствующей корректировкой схемы приготовления градуировочных растворов.

10.4 Установление градуировочных характеристик

В программе управления выбирают режим измерения факторов отклика по методу абсолютной градуировки. 10 см^3 градуировочного раствора, отмеренного с помощью пипетки, помещают в стандартный флакон вместимостью 20 см^3, герметично укупоривают, устанавливают в автосамплер и проводят хроматографирование при условиях, указанных в п. 10.1.

Анализ каждого градуировочного раствора проводят дважды. Затем с помощью программного модуля градуировки управляющей программы для каждого определяемого вещества получают градуировочный график и градуировочный коэффициент A_i, который используют при вычислении результатов измерений.

Градуировку хроматографа проводят 1 раз в 6 месяцев, а также при каждой смене хроматографической колонки или после ремонта оборудования, повлекшего за собой изменение условий хроматографирования.

10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Проверку стабильности работы хроматографа проводят в день измерения серии проб по результатам анализа одного из градуировочных растворов.

Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если полученное значение массовой концентрации градуировочного раствора отличается от заданного значения массовой концентрации градуировочного раствора не более чем на 0,84 δ (значение показателя точности δ см. в табл. 1), а время удерживания определяемого вещества в градуировочном растворе отклоняется от установленного при градуировке времени удерживания не более чем на 20 с.

Примечание – Допускается контроль стабильности градуировочной характеристики проводить по 1 – 3 определяемым веществам одного из градуировочных растворов. При выборе перечня показателей, по которому предполагается проводить контроль, принимают во внимание следующие факторы: количество определяемых веществ, частота обнаружения в реальных пробах, времена удерживания (желательно начало, середина и конец хроматограммы).

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного из градуировочных растворов, необходимо выполнить повторный анализ этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

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

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений массовых концентраций бензола и его производных осуществляют следующие операции.

11.1 Подготовка аппаратуры

Хроматограф выводят на рабочий режим в соответствии с условиями, указанными в п. 10.1. Компьютер устанавливают в режим измерения массовых концентраций для метода абсолютной градуировки с использованием определенных при градуировке градуировочных коэффициентов.

11.2 Подготовка пробы и выполнение измерений

10 $см^3$ анализируемой пробы воды с помощью пипетки помещают в стандартный флакон вместимостью 20 $см^3$, герметично укупоривают и устанавливают в карусель автосэмплера. Хроматографирование проводят при условиях, указанных в п. 10.1. Определяемые вещества идентифицируют по абсолютным временам удерживания в соответствии с градуировочной характеристикой. Отклонение абсолютного времени удерживания определяемого вещества от установленного при градуировке не должно превышать 20 сек.

Для каждой пробы выполняют по два параллельных измерения и проводят проверку приемлемости по п.14.1.

В случае, когда массовая концентрация определяемого вещества в пробе выше, чем верхняя точка градуировочной характеристики, новую порцию пробы следует разбавить дистиллированной водой и провести анализ повторно. При вычислении результатов измерений необходимо учесть степень разбавления.

Вытяжки готовят в соответствии с нормативными документами, регламентирующими подготовку продукции к испытаниям. Например, по МУК 4.1/4.3.2038 (приложение 2, таблица 2) готовят водные вытяжки при оценке безопасности игрушек; для материалов, используемых в системах водоснабжения, водные вытяжки готовят по МУ 2.1.4.2898 (п.4).

Пример хроматограммы определяемых веществ приведен в приложении Б.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений массовых концентраций бензола и его производных выполняют с помощью управляющей программы в соответствии с градуировочными характеристиками по формуле:

$$X_i = \frac{S_{xi}}{A_i} \cdot K_p, \qquad (1)$$

где

X_i – массовая концентрация определяемого i-го вещества в пробе, мг/дм^3;

S_{xi} – площадь пика определяемого i-го вещества, мВ·с;

A_i – градуировочный коэффициент для определяемого i-го вещества, мВ·с·дм^3/мг (см. п. 10.4);

K_p – коэффициент разбавления пробы.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения, как правило, в протоколах исследований представляют в виде:

$$\overline{X_i} \pm \Delta_i, \text{ мг/дм}^3, \ P = 0{,}95,$$

где

$\overline{X_i}$ – среднее арифметическое значение определяемого i-го вещества в пробе, мг/дм^3;

Δ_i – характеристика абсолютной погрешности i-го вещества, которую рассчитывают по формуле

$$\Delta_i = 0{,}01 \cdot \delta_i \cdot \overline{X_i}, \qquad (2)$$

где δ_i – значение показателя точности определяемого i-го вещества, % (таблица 2).

Результаты измерений массовой концентрации определяемого вещества округляют с точностью до:

от 0,0025 до 0,01 мг/дм^3 включ.	– 0,0001 мг/дм^3;
св. 0,01 до 0,1 мг/дм^3 включ.	– 0,001 мг/дм^3;
св. 0,1 до 1,0 мг/дм^3 включ.	– 0,01 мг/дм^3;
св. 1,0 до 40,0 мг/дм^3 включ.	– 0,1 мг/дм^3.

14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1 При получении двух результатов измерений (X_{1i}, X_{2i}) в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют проверку приемлемости результатов в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_{1i} - X_{2i}|}{X_{1i} + X_{2i}} \le r_i \qquad (3)$$

Значения пределов повторяемости (r_i) определяемого i-го вещества приведены в таблице 3.

При выполнении условия (3) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного используют их среднее арифметическое значение. При превышении предела повторяемости используют методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

14.2 При получении результатов измерений в двух лабораториях ($X_{лаб1i}$, $X_{лаб2i}$) проводят проверку приемлемости результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результаты измерений считают приемлемыми (согласующимися) при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_{лаб1i} - X_{лаб2i}|}{X_{лаб1i} + X_{лаб2i}} \le R_i \qquad (4)$$

Значения пределов воспроизводимости (R_i) определяемого i-го вещества приведены в таблице 3.

При выполнении условия (4) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного используют их среднее арифметическое значение. При превышении предела воспроизводимости используют методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Т а б л и ц а 3 – Относительные значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности 0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости), R, %
Бензол		
от 0,005 до 0,05 включ.	39	59
св. 0,05 до 0,5 включ.	34	49
св.0,5 до 40 включ.	22	34
Толуол		
от 0,005 до 0,01 включ.	45	67
св. 0,01 до 0,05 включ.	34	50
св. 0,05 до 0,5 включ.	22	35
св. 0,5 до 40 включ.	17	24
Этилбензол		
от 0,0025 до 0,005 включ.	45	67
св. 0,005 до 0,05 включ.	34	49
св. 0,05 до 40 включ.	22	35
о-Ксилол		
от 0,0025 до 0,005 включ.	42	63
св. 0,005 до 0,2 включ.	28	42
св. 0,2 до 40 включ.	20	28
м-Ксилол		
от 0,0025 до 0,005 включ.	42	63
св. 0,005 до 0,2 включ.	28	42
св. 0,2 до 40 включ.	20	28
п-Ксилол		
от 0,0025 до 0,005 включ.	42	63
св. 0,005 до 0,2 включ.	28	42
св. 0,2 до 40 включ.	20	28
Стирол		
от 0,005 до 0,01 включ.	42	63
св. 0,01 до 0,5 включ.	25	39
св. 0,5 до 40 включ.	20	28

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1 В случае регулярного выполнения измерений по методике рекомендуется проводить контроль стабильности результатов измерений путем контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности с помощью контрольных карт в соответствии с рекомендациями

ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6).

Образец для контроля готовят с использованием СО или вещества гарантированной чистоты. Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

15.2 Оперативный контроль точности результатов измерений рекомендуется проводить с каждой серией проб, если анализ по методике выполняется эпизодически, а также при возникновении необходимости подтверждения результатов анализа отдельных проб (при получении нестандартного результата измерений; результата, превышающего ПДК и т.п.).

В качестве образцов для контроля используют образец, приготовленный с использованием СО или вещества гарантированной чистоты.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры ($K_{кi}$) с нормативом контроля (K_i).

Результат контрольной процедуры $K_{кi}$ (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$K_{кi} = |X_i - C_i|, \quad (5)$$

где

X_i – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого i-го вещества в образце для контроля, мг/дм^3;

C_i – заданное значение массовой концентрации определяемого i-го вещества в образце для контроля, мг/дм^3.

Норматив контроля K_i (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$K_i = \Delta_{лi}, \quad (6)$$

где $\Delta_{лi}$ – характеристика абсолютной погрешности заданного значения массовой концентрации определяемого i-го вещества в образце для контроля, установленная в лаборатории при реализации методики, мг/дм^3.

Примечание – Допускается $\Delta_{лi}$ рассчитывать по формуле

$$\Delta_{лi} = 0{,}84 \cdot \Delta_i, \quad (7)$$

где Δ_i – приписанная характеристика абсолютной погрешности методики измерений, рассчитанная по формуле (2) для заданного значения массовой концентрации определяемого i-го вещества в образце для контроля, мг/дм^3.

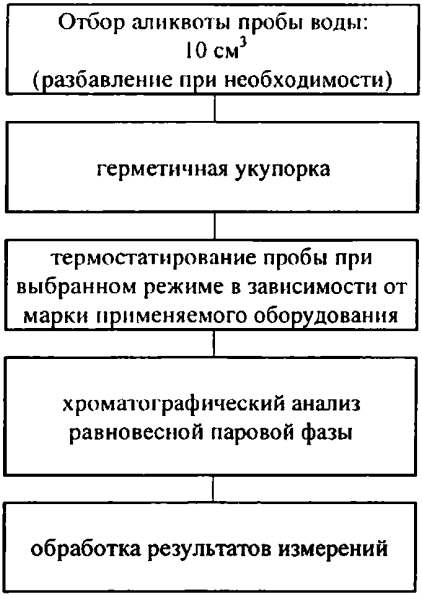
Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_{кi} \le K_i. \quad (8)$$

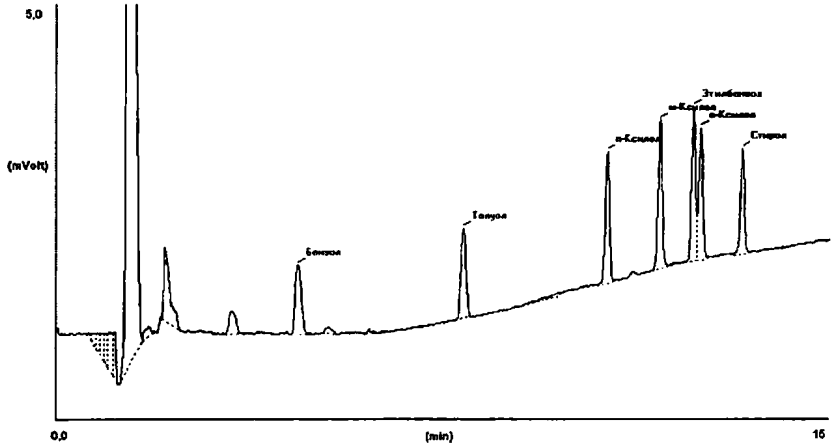
При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА



ПРИЛОЖЕНИЕ Б



Хроматограмма градуировочного раствора с массовой концентрацией каждого из определяемых веществ 0,01 мг/дм^3 на колонке CP-Chirasil-DEX CB фирмы «Varian» длиной 25 м, диаметром 0,32 мм, толщиной пленки 0,25 мкм.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ»
(Центр «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-16207-046-RA.RU.310657-2017

Методика измерений массовых концентраций ароматических углеводородов в пробах питьевых, природных и сточных вод газохроматографическим методом,

разработанная ЗАО «РОСА» (119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, строение 35),

предназначенная для контроля состава питьевых, природных и сточных вод,

и регламентированная в документе ПНД Ф 14.1:2:4.57-96 (издание 2017 г.) «Методика измерений массовых концентраций ароматических углеводородов в пробах питьевых, природных и сточных вод газохроматографическим методом», утвержденном в 2017 г., на 16 стр.

Методика измерений аттестована в соответствии с приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 и ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований и метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в приложении.

Приложение: показатели точности методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства 26 сентября 2017 г.

Начальник АХУ УрО РАН Р.В. Зиновьев

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН Н.А.Игнатенкова

Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Тел./факс (343) 362-33-97

СертиМет

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-046-RA.RU.310657-2017
об аттестации методики (метода) измерений
массовых концентраций ароматических углеводородов
в пробах питьевых, природных и сточных вод газохроматографическим методом
на 1 листе
(обязательное)

Значения показателей точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений определяемой характеристики, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm\delta$, %
Бензол			
От 0,005 до 0,05 включ.	14	21	42
Св. 0,05 до 0,5 включ.	12	17,5	35
Св. 0,5 до 40 включ.	8	12	24
Толуол			
От 0,005 до 0,01 включ.	16	24	48
Св. 0,01 до 0,05 включ.	12	18	36
Св. 0,05 до 0,5 включ.	8	12,5	25
Св. 0,5 до 40 включ.	6	8,5	17
Этилбензол			
От 0,0025 до 0,005 включ.	16	24	48
Св. 0,005 до 0,05 включ.	12	17,5	35
Св. 0,05 до 40 включ.	8	12,5	25
о-Ксилол			
От 0,0025 до 0,005 включ.	15	22,5	45
Св. 0,005 до 0,2 включ.	10	15	30
Св. 0,2 до 40 включ.	7	10	20
м-Ксилол			
От 0,0025 до 0,005 включ.	15	22,5	45
Св. 0,005 до 0,2 включ.	10	15	30
Св. 0,2 до 40 включ.	7	10	20
п-Ксилол			
От 0,0025 до 0,005 включ.	15	22,5	45
Св. 0,005 до 0,2 включ.	10	15	30
Св. 0,2 до 40 включ.	7	10	20
Стирол			
От 0,005 до 0,01 включ.	15	22,5	45
Св. 0,01 до 0,5 включ.	9	14	28
Св. 0,5 до 40 включ.	7	10	20

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН Л.А. Игнатенкова

СертиМет

gost.e-ecolog.ru