ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ

Директор
ФГБУ «Федеральный центр
анализа и оценки
техногенного воздействия»



В.В. Новиков

«17» марта 2017 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ПНД Ф 14.1:2.250-08

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(Издание 2016 г)

gost.e-ecolog.ru

Методика измерений аттестована Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»), 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 14.1:2.250-08 предыдущего издания и действует с 22.06.2016 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».

Порядковый номер регистрации в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2016.24509.

Заместитель директора ФГБУ «ФЦАО» А.Б.Сучков

Разработчик:
©АО «ВНИИСВ»
Адрес: 170032, г. Тверь, Московское шоссе, д.157
Телефон: (4822) 53-23-71
Факс: (4822) 53-20-85
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 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовых концентраций этиленгликоля (ЭГ) и диэтиленгликоля (ДЭГ) в пробах природных и сточных вод методом газовой хроматографии в диапазонах измерений, указанных в таблице 1.

Таблица 1 - Наименование определяемого компонента и диапазон измерений

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/дм^3
Этиленгликоль	от 0,1 до 500 вкл.
Диэтиленгликоль	от 0,1 до 500 вкл.

При содержании определяемых компонентов менее 5,0 мг/дм^3 требуется предварительное концентрирование пробы в соответствии с п. 8.3.2. При содержании определяемых компонентов более 50,0 мг/дм^3 необходимо предварительное разбавление пробы в соответствии с п. 8.4.3.

Данная методика предназначена для применения в санитарных и экоаналитических лабораториях.

2 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

2.1 Нормы погрешности измерений

В соответствии с «Перечнем измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и выполняемых при осуществлении деятельности в области охраны окружающей среды и обязательных метрологических требований к ним, в том числе показателей точности» (утвержденным Приказом Минприроды от 7 декабря 2012 № 425), предельно допустимая погрешность измерений концентрации органических и неорганических веществ в пробах природных и сточных вод $\delta_н = \pm (5...80)$ %.

2.2. Приписанные характеристики погрешности измерений и ее составляющих

Методика измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 - Диапазон измерений, значения характеристики погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений, мг/дм^3	Относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости, $\sigma_{r,o}$,%	Относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости [1], $\sigma_{R,o}$,%	Границы относительной погрешности при вероятности P=0,95, ±δ,%
От 0,1 до 0,5 вкл.	10	15	30
Св. 0,5 до 50,0 вкл.	7	10	20
Св. 50,0 до 500 вкл.	3	5	10

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- проверке квалификации лаборатории;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики измерений в лаборатории.

3 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ, РЕАКТИВАМ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений (СИ), вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

3.1 Средства измерений

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (ДИП) типа "Кристалл 2000 М", номер по госреестру СИ 14516-12.
Весы лабораторные специального класса точности: дискретность – 0,0001г, с наибольшим пределом взвешивания не менее 200 г по ГОСТ Р 53228-2008.
Микрошприц SGE-Chromatec-02-10 мкл вместимостью 10 мм^3, погрешность измерений 1%, по ТУ 4321-011-12908609-08.
Колба мерная 2-50-2 по ГОСТ 1770-74.
Колба мерная 2-100-2 по ГОСТ 1770-74.
Колба мерная 2-500-2 по ГОСТ 1770-74.
Колба мерная 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74.
Пипетка градуированная 1(2,3)-1-2-10 по ГОСТ 29227-91.
Цилиндр 2-10 по ГОСТ 1770-74.
Цилиндр 1-250 по ГОСТ 1770-74.

[1] значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости установлено на основе результатов межлабораторного эксперимента при первичной аттестации методики (свидетельство об аттестации № 223.1.01.11.63/2007)

Микродозаторы с переменным объёмом 5 – 50 мм^3, 200 – 1000 мм^3, 1000 – 5000 мм^3 и пределом допускаемой погрешности измерения не более ± 5 %.
Лупа измерительная по ГОСТ 25706-83.
Линейка измерительная металлическая по ГОСТ 427-75.

3.2 Вспомогательные устройства

Испаритель ротационный IKA RV 05 basic.
Лабораторная система с вакуумконтроллером LABOPORT System SC.
Воронка лабораторная В-56-80 ХС, по ГОСТ 25336-82.
Воронка лабораторная В-100-150 ХС, по ГОСТ 25336-83.
Колонка капиллярная длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм. Неподвижная фаза – ПЭГ 20М (ZB-WAX).
Шприц одноразовый двухкомпонентный (без иглы) на 10 см^3.
Поликарбонатный держатель шприцевого фильтра D=25 мм (Polycarbonate syringe filter holder, Sartorius).

3.3 Реактивы и материалы

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 – 72.
Этиленгликоль для хроматографии.
Диэтиленгликоль для хроматографии.
Газ-носитель – азот газообразный особой чистоты, 1 сорт по ГОСТ 9293-74.
Водород технический по ГОСТ 3022-80, марка Б или вырабатываемый лабораторным генератором водорода.
Сжатый воздух для питания детектора по ГОСТ 17433-80, класс загрязнения 0,3,5.
Мембрана ФМАЦ (0,2 мкм) D 25 мм Ацетат целлюлозы.
Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» диаметром 11 см по ТУ 6-09-1678-95 или ТУ 2642-001-42624157.
Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» диаметром 5 см по ТУ 6-09-1678-95 или ТУ 2642-001-42624157.

Примечание – Допускается использование других средств измерений утвержденных типов и вспомогательного оборудования, с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных. Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативной документации, в том числе импортных.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерений основан на хроматографическом разделении компонентов пробы с последующей регистрацией сигнала с использованием пламенно-ионизационного детектора, идентификации пика определяемого компонента на хроматограмме по времени удерживания и количественном определении содержания компонента. Для количественного расчета хроматограмм применяют метод абсолютной градуировки.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений соблюдают следующие требования:

5.1 Требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

5.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.5 При эксплуатации баллонов и установок со сжатыми газами требуется соблюдать "Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением" ПБ 03-576-03, утвержденные постановлением Госгортехнадзора России от 11.06.03 № 91.

5.6 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88.

5.7 Утилизацию растворов и проб воды после выполнения измерений проводят в соответствии с нормативным документом по утилизации отходов, разработанным в организации.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, изучивших методику измерений и владеющих техникой работы на используемых при этом средствах измерений и оборудовании.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдают следующие условия.

7.1 Приготовление растворов, подготовку проб к анализу проводят при температуре окружающего воздуха (20±5) °С, относительной влажности воздуха не более 85 % при температуре t = 25 °С, атмосферном давлении (84 – 106) кПа.

7.2 Выполнение измерений проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящей методикой п. 8.3.4.

7.3 Содержание вредных веществ в воздухе рабочего помещения не должно превышать санитарные нормы.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб проводят в соответствии с ГОСТ 31861-2012 "Вода. Общие требования к отбору проб". Пробы отбирают в стеклянную посуду с притертой стеклянной или тефлоновой пробкой. Объем пробы не менее 1000 $см^3$. Отобранные пробы хранят в холодильнике при температуре 5°С не более суток.

8.2 Подготовка хроматографа

Хроматограф готовят к работе согласно инструкции по эксплуатации.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Приготовление исходных растворов

8.3.1.1 ***Приготовление исходного раствора ЭГ с массовой концентрацией 500 мг/дм^3.***

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают небольшое количество дистиллированной воды и взвешивают (m_1, г). В колбу с водой помещают микродозатором 0,025 г (27 – 30 $мм^3$) ЭГ и взвешивают (m_2, г). Все взвешивания проводят с точностью до четвёртого десятичного знака. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массу навески ЭГ рассчитывают по разности двух взвешиваний ($m_2 - m_1$), г.

Точную массовую концентрацию ЭГ ($С_{эг}$, мг/$дм^3$) в приготовленном растворе рассчитывают по формуле:

$$С_{эг} = (m_2 - m_1) \cdot 1000 / 0,05 \quad , \qquad (1)$$

Срок хранения раствора – 3 месяца.

8.3.1.2 ***Приготовление исходного раствора ДЭГ с массовой концентрацией 500 мг/дм^3.***

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают небольшое количество дистиллированной воды и взвешивают (m_1, г). В колбу с водой помещают микродозатором 0,025 г ДЭГ и взвешивают (m_2, г). Все взвешивания проводят с точностью до четвёртого десятичного знака. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массу навески ДЭГ рассчитывают по разности двух взвешиваний ($m_2 - m_1$), г.

Точную массовую концентрацию ДЭГ ($С_{дэг}$, мг/$дм^3$) в приготовленном растворе рассчитывают по формуле:

$$С_{дэг} = (m_2 - m_1) \cdot 1000 / 0,05 \quad , \qquad (2)$$

Срок хранения раствора – 3 месяца.

8.3.2 Приготовление градуировочных растворов при определении массовых концентраций ЭГ, ДЭГ в воде ниже 5,0 мг/дм^3.

Измерение концентраций ЭГ, ДЭГ в воде, содержащей менее 5,0 мг/дм^3 определяемого компонента, основано на концентрировании примесей методом упаривания на ротационном испарителе.

Градуировочные характеристики устанавливают с помощью градуировочных растворов ЭГ и ДЭГ, приготовленных следующим образом:

В мерные колбы вместимостью 1000 и 500 см^3 в соответствии с таблицей 3 помещают исходные растворы ЭГ и ДЭГ, приготовленные в соответствии с п. 8.3.1, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Далее отмеряют мерным цилиндром вместимостью 250 см^3 150 см^3 градуировочного раствора и помещают в колбу ротационного испарителя вместимостью 500 см^3. Колбу присоединяют к испарителю, включают вакуумконтроллер и проводят упаривание раствора на водяной бане при температуре 55 ÷ 60 °С примерно до объёма 2 – 3 см^3. Упаренный раствор помещают в мерный цилиндр вместимостью 10 см^3, ополаскивают колбу испарителя дистиллированной водой небольшими порциями (0,5 – 1 см^3), присоединяя промывные воды к раствору в цилиндре. Раствор охлаждают до комнатной температуры, доводят дистиллированной водой объём раствора в цилиндре до 5 см^3 и фильтруют через бумажный фильтр. Полученный раствор дозируют в хроматограф. Установление градуировочных характеристик проводят в соответствии с п. 8.3.4.

Таблица 3 – Градуировочные растворы для установления градуировочных характеристик при определении массовых концентраций ЭГ и ДЭГ ниже 5,0 мг/дм^3

Номер градуировочного раствора	Компонент	Объём исходного раствора компонента, мм^3	Общий объём градуировочного раствора, см^3	Массовая концентрация компонента в градуировочном растворе, мг/дм^3
1	ЭГ	200	1000	0,10
	ДЭГ	200		0,10
2	ЭГ	500	1000	0,25
	ДЭГ	500		0,25
3	ЭГ	500	500	0,50
	ДЭГ	500		0,50
4	ЭГ	1000	500	1,00
	ДЭГ	1000		1,00
5	ЭГ	2500	500	2,50
	ДЭГ	2500		2,50
6	ЭГ	5000	500	5,00
	ДЭГ	5000		5,00

8.3.3 Приготовление градуировочных растворов при определении массовых концентраций ЭГ, ДЭГ от 5,0 мг/дм^3 до 50,0 мг/дм^3

Градуировочные характеристики устанавливают с помощью градуировочных растворов ЭГ и ДЭГ, приготовленных следующим образом:

В мерные колбы вместимостью 100 и 50 см^3 в соответствии с таблицей 4 помещают исходные растворы ЭГ и ДЭГ, приготовленные в соответствии с п. 8.3.1, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученные растворы дозируют в хроматограф. Установление градуировочных характеристик проводят в соответствии с п. 8.3.4.

Таблица 4 - Градуировочные растворы для установления градуировочных характеристик при определении массовых концентраций ЭГ и ДЭГ от 5,0 мг/дм^3 до 50,0 мг/дм^3

Номер градуировочного раствора	Компонент	Объём исходного раствора компонента, см^3	Общий объём градуировочного раствора, см^3	Массовая концентрация компонента в градуировочном растворе, мг/дм^3
1	ЭГ	1,0	100	5,00
	ДЭГ	1,0		5,00
2	ЭГ	1,0	50	10,0
	ДЭГ	1,0		10,0
3	ЭГ	5,0	100	25,0
	ДЭГ	5,0		25,0
4	ЭГ	5,0	50	50,0
	ДЭГ	5,0		50,0

8.3.4 Установление градуировочных характеристик

Градуировочная характеристика выражает зависимость площади пика компонента от его массовой концентрации в мг/дм^3 и строится по сериям растворов для градуировки, приготовленных в соответствии с п. 8.3.2 и п. 8.3.3. Анализируют 1 мм^3 градуировочного раствора при следующих условиях хроматографирования:

температура испарителя 200 °С;
температура детектора 200 °С;

температура колонки (программирование)
изотерма 1 140 °С (9 мин)
скорость подъема температуры 20°С/мин
изотерма 2 170°С;

расход газа-носителя (азота) 30 см^3/мин;

расход водорода	20 $см^3$/мин;
расход воздуха	200 $см^3$/мин;
деление потока газа-носителя	1:20
время удерживания, с:	
этиленгликоля	400
диэтиленгликоля	780

Записывают 2 хроматограммы для каждого градуировочного раствора.

Определяемые компоненты идентифицируют по временам удерживания.

При обработке хроматограмм с помощью программного обеспечения «Хроматэк Аналитик» площади пиков рассчитываются автоматически. При ручной обработке хроматограмм вычисляют площадь пика, как произведение высоты пика на его ширину на половине высоты. Высоту пика измеряют линейкой с точностью до 0,1 см, ширину - измерительной лупой с точностью до 0,01 см.

Для каждого градуировочного раствора рассчитывают среднее значение площади пика компонента.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию определяемого компонента (в $мг/дм^3$), по оси ординат - соответствующее ей значение площади пика (в $см^2$).

Градуировочный график должен быть линейным. Проверку линейности рекомендуется проводить по действующим нормативным документам, регламентирующим установление градуировочной характеристики.

При компьютерной обработке данных градуировочную характеристику для каждого определяемого компонента аппроксимируют уравнением вида:

$$S = a + b \cdot C \quad , \qquad (3)$$

где a, b – градуировочные коэффициенты для определяемого компонента, рассчитанные методом наименьших квадратов;

S - площадь пика определяемого компонента, $см^2$;

C - массовая концентрация определяемого компонента в растворе, $мг/дм^3$.

8.3.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят один раз в смену или перед началом работы. Средствами контроля являются вновь приготовленные градуировочные растворы (не менее 2 растворов из приведенных в п. 8.3.2 и п. 8.3.3). Измерения выполняют в точном соответствии с прописью методики.

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

$$| C_к - C_{гр} | \le K_{гр.}, \qquad (4)$$

где $C_к$ – результат контрольного измерения массовой концентрации опре-

деляемого компонента в образце для градуировки, мг/дм^3;

$С_{гр}$ – аттестованное значение массовой концентрации определяемого компонента в образце для градуировки, мг/дм^3;

$К_{гр}$ - норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, мг/дм^3.

$$К_{гр} = 0{,}01 \cdot \delta_{гр} \cdot С_{гр}\ , \qquad (5)$$

где $\delta_{гр}$ - относительная погрешность построения градуировочного графика, равная 9 %.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубый промах.

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

8.4 Подготовка пробы

Подготовку и анализ пробы проводят в следующем порядке:

8.4.1 Подготовка пробы при определении массовых концентраций ЭГ, ДЭГ в воде от 5,0 мг/дм^3 до 50,0 мг/дм^3

5 см^3 пробы отфильтровывают при помощи шприца через мембранный фильтр из ацетата целлюлозы и полученный раствор дозируют в хроматограф.

Если массовая концентрация ЭГ, ДЭГ в анализируемой пробе оказывается ниже 5,0 мг/дм^3, то анализ пробы продолжают в соответствии с п. 8.4.2.

Если массовая концентрация ЭГ, ДЭГ в анализируемой пробе оказывается выше 50,0 мг/дм^3, то анализ пробы продолжают в соответствии с п. 8.4.3.

8.4.2 Подготовка пробы при определении массовых концентраций ЭГ, ДЭГ в воде ниже 5,0 мг/дм^3

При массовой концентрации определяемого компонента в пробе ниже 5,0 мг/дм^3, пробу фильтруют через бумажный фильтр, помещенный в лабораторную воронку. Затем отмеряют 150 см^3 фильтрованной пробы мерным цилиндром вместимостью 250 см^3 и далее подготавливают в соответствии с п. 8.3.2.

8.4.3 Подготовка пробы при определении массовых концентраций ЭГ, ДЭГ в воде выше 50,0 мг/дм^3

Если массовая концентрация компонента в пробе превышает 50,0 мг/дм^3, то ее разбавляют дистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация раствора пробы была в пределах от 5,0 до 50,0 мг/дм^3, то есть соответствовала диапазону градуировочного графика (таблица 4). Затем 5 см^3 полученного раствора пробы отфильтровывают при помощи шприца через мембранный фильтр из ацетата целлюлозы и этот раствор дозируют в хроматограф. Коэф-

фициент разбавления ($N \leq 10$) учитывают при вычислении результата измерений.

9 ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

1 мм^3 пробы, подготовленной по п. 8.4.1, п. 8.4.2 или п. 8.4.3 вводят в хроматограф микрошприцем через самоуплотняющуюся мембрану. Записывают 2 хроматограммы в условиях в соответствии с п. 7, значения аналитических сигналов (площади пика компонента) по каждому компоненту усредняют. Определяемые компоненты идентифицируют по времени удерживания. Ориентировочные времена удерживания определяемых компонентов приведены в п. 8.3.4. Обработку хроматограмм проводят в соответствии с п. 8.3.4.

10 ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТА ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Для обработки результатов анализа пробы воды, подготовленной по п. 8.4.1 или п. 8.4.3, используют градуировочный график по п. 8.3.3. Для обработки результатов анализа пробы воды, подготовленной по п. 8.4.2, используют градуировочный график по п. 8.3.2.

Результат единичного измерения - массовую концентрацию определяемого компонента (ЭГ, ДЭГ) X в мг/дм^3 находят по градуировочной характеристике с помощью программного обеспечения прибора «Хроматэк Аналитик».

При ручной обработке данных вычисляют площадь пика по п. 8.3.4 и по полученному усредненному значению площади пика по градуировочному графику находят массовую концентрацию определяемого компонента (X, мг/дм^3).

Если при проведении анализа проводилось предварительное разбавление пробы, при вычислении результата анализа необходимо учесть кратность разбавления в соответствии с формулой:

$$X = N \cdot C \quad , \qquad (6)$$

где X – массовая концентрация определяемого компонента в пробе, мг/дм^3;

C – массовая концентрация определяемого компонента в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

N – коэффициент разбавления, учитывающий разбавление исходной пробы перед анализом в N раз (N = 1, если пробу не разбавляют).

10.2 За результат измерений массовой концентрации определяемого компонента в пробе ($\overline{X}$, мг/дм^3) принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений X_1 и X_2, полученных в условиях повторяемости:

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad , \qquad (7)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r_o \cdot \overline{X}, \qquad (8)$$

где r_o– относительное значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений, % (таблица 5).

При невыполнении условия (8) необходимо дополнительно получить еще один результат параллельных определений. Если при этом расхождение (X_{max} – X_{min}) результатов трех параллельных определений равно или меньше критического диапазона $CR_{0,95}(3)$, выраженного в абсолютных единицах по формуле (9), то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов трех параллельных определений.

$$CR_{0,95}(3) = 0{,}01 \cdot CR_{0,95}(3)_o \cdot \overline{X}_3, \qquad (9)$$

Значение критического диапазона для трех результатов параллельных определений в относительных единицах ($CR_{0,95}(3)_o$, %) приведено в таблице 5.

Если расхождение (X_{max} – X_{min}) больше $CR_{0,95}$ (3), в качестве окончательного результата измерений может быть принята медиана трех результатов параллельных определений. Кроме того, целесообразно выяснить причины появления неприемлемых результатов параллельных определений и устранить их.

Таблица 5 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости, воспроизводимости и критического диапазона при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов параллельных определений), r_o, %	Критический диапазон (относительное значение допускаемого расхождения для трех результатов параллельных определений), $CR_{0,95}(3)_o$, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в разных лабораториях), R_o, %
От 0,1 до 0,5 вкл.	28	33	42
Св. 0,5 до 50,0 вкл.	19	23	28
Св. 50,0 до 500 вкл.	8	10	14

10.3 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух

лабораториях, не должны превышать значения предела, выраженного в абсолютных единицах (относительно среднего значения двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости). При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости в относительных единицах приведены в таблице 5.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и МИ 2881-2004.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009.

Результаты измерений массовой концентрации определяемого компонента $\overline{X}$, мг/дм^3, представляют в виде (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего документа):

$$\overline{X} \pm \Delta, \quad P=0,95 \quad , \qquad (10)$$

где $\overline{X}$ – результат измерений массовой концентрации определяемого компонента, полученный в соответствии с процедурами разделов 9,10, мг/дм^3;

Δ – абсолютная погрешность измерений массовой концентрации определяемого компонента, мг/дм^3, вычисляемая по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \overline{X} \quad , \qquad (11)$$

где δ – относительная погрешность измерений массовой концентрации определяемого компонента, по таблице 2, %.

Примечание - Числовые значения результата измерений оканчиваются цифрой того же разряда, что и значение показателя точности методики измерений (абсолютной погрешности измерений массовой концентрации определяемого компонента, с числом значащих цифр не более двух).

Допустимо результат измерений представлять в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta_л, \; P= 0,95 \quad , \qquad (12)$$

при условии $\Delta_л < \Delta$, где $\Delta_л$ – значение показателя точности измерений (доверительные границы абсолютной погрешности измерений), мг/дм^3, установленное при реализации настоящей методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание - При необходимости (в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, раздел 5.2) для результата измерений $\overline{X}$ указывается количество параллельных

определений и способ установления результата измерений.

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

12.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений проводят на основе контроля погрешности.

12.2.1 Контроль погрешности с использованием метода добавок

Требования к добавке – в соответствии с п.5.7 РМГ 76-2014. Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \overline{X}' - \overline{X} - C_д, \qquad (13)$$

где $\overline{X}'$ – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

$\overline{X}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в рабочей пробе, мг/дм^3;

$С_д$ – величина добавки, мг/дм^3.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\overline{X}'} + \Delta^2_{л,\overline{X}}}, \qquad (14)$$

где $\Delta_{л,\overline{X}'}, \Delta_{л,\overline{X}}$ - значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации определяемого компонента в рабочей пробе с добавкой и в рабочей пробе соответственно, мг/дм^3:

$$\Delta_{л,\overline{X}'} = 0{,}01 \cdot \delta_{л,\overline{X}'} \overline{X}', \qquad (15)$$

$$\Delta_{л,\overline{X}} = 0{,}01 \cdot \delta_{л,\overline{X}} \overline{X}, \qquad (16)$$

где $\delta_{л,\overline{X}'}$, $\delta_{л,\overline{X}}$ - значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации определяемого компонента в рабочей пробе с добавкой и в рабочей пробе соответственно, в относительных процентах.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$|K_к| \le K. \qquad (17)$$

При невыполнении условия (17) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (17) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

12.3 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

002130

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

№ 222.0115/01.00258/2016

Методика измерений массовых концентраций этиленгликоля и диэтиленгликоля в
наименование методики, включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
пробах природных и сточных вод методом газовой хроматографии,
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений

предназначенная для применения в санитарных и экоаналитических лабораториях,
область использования

разработанная в Акционерном обществе "Научно-исследовательский институт
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику
синтетического волокна с экспериментальным заводом" (170032, РФ, г. Тверь, Московское
шоссе, д. 157)

и содержащаяся в документе организации "Методика измерений массовых концентраций
обозначение и наименование документа, содержащего методику, год утверждения, число страниц
этиленгликоля и диэтиленгликоля в пробах природных и сточных вод методом газовой
хроматографии", год утверждения - 2016, 15 с.

Методика аттестована в соответствии с ФЗ № 102 "Об обеспечении единства измерений" и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по
теоретических и (или) экспериментальных исследований
разработке методики измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений
нормативно-правовой документ в области обеспечения единства измерений (при наличии) и ГОСТ Р 8.563
соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л.

Директор С.В. Медведевских

Зав. лабораторией О.Б. Пономарева

Дата выдачи 22.06.2016

Рекомендуемый срок пересмотра методики измерений:

М.П.

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 № 222.0115/01.00258/2016
об аттестации методики измерений массовых концентраций
этиленгликоля и диэтиленгликоля в пробах природных и сточных вод
методом газовой хроматографии

на 1 листе

1. Диапазон измерений, значения характеристики погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений, мг/дм^3	Относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости, $\sigma_{r,o}$, %	Относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости[1], $\sigma_{R,o}$, %	Границы относительной погрешности при доверительной вероятности P=0,95, ±δ, %
от 0,1 до 0,5 вкл	10	15	30
св. 0,5 до 50,0 вкл.	7	10	20
св. 50,0 до 500 вкл.	3	5	10

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов параллельных определений), r_o, %	Критический диапазон (относительное значение допускаемого расхождения для трех результатов параллельных определений), $CR_{0,95}(3)_o$, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в разных лабораториях), R_o, %
от 0,1 до 0,5 вкл.	28	33	42
св. 0,5 до 50,0 вкл.	19	23	28
св. 50,0 до 500 вкл.	8	10	14

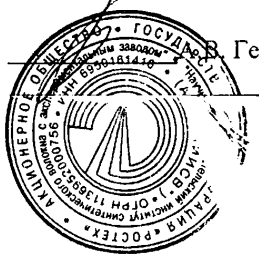
Старший инженер ФГУП «УНИИМ»,
эксперт-метролог (сертификат № RUM 02.33.00508-2) Ю.В. Канаева

Дата выдачи: 22.06.2016

[1] значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости установлено на основе результатов межлабораторного эксперимента при первичной аттестации методики (свидетельство об аттестации № 223.1.01.11.63/2007)

КОПИЯ ВЕРНА

Прошнуровано,
пронумеровано и скреплено
печатью
10 (Десять) листов
Заместитель генерального
директора по научной работе
АО «ВНИИСВ»



_____ В. Генис

gost.e-ecolog.ru