МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Министра
_____ В.Ф.Костин
"8" августа 1995г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРОФОРМА, ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА, 1,2- ДИХЛОРЭТАНА, ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕНА В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ПНД Ф 14.1:2.7-95

(ФР.1.31.2007.03769)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1995 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Минприроды РФ.

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1-2002 – ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.01.11.015/2004 в МВИ внесены изменения (*Протокол № 1 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ» МПР России от 03.03.2004).*

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает хроматографическую методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них летучих галогенорганических соединений (ЛГС) при массовой концентрации.

1,2- дихлорэтана – от 1,7 до 524 мкг/дм^3 вкл
Хлороформа - от 0,07 до 85 мкг/дм^3 вкл.
Четыреххлористого углерода - от 0,036 до 43 мкг/дм^3 вкл
Тетрахлорэтилена – от 0,04 до 50 мкг/дм^3 вкл

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
Хлороформ			
от 0,07 до 85 вкл.	25	8	11
Тетрахлорэтилен			
от 0,04 до 0,1 вкл.	40	12	15
св. 0,1 до 1,0 вкл.	35	10	13
св. 1,0 до 10,0 вкл.	30	9	12

ПНД Ф 14.1.7-95 *©Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

Продолжение таблицы 1

св. 10,0 до 50 вкл.	25	8	10
Четыреххлористый углерод			
от 0,036 до 10,0 вкл.	26	9	12
св. 10,0 до 43 вкл.	22	8	11
1,2-дихлорэтан			
от 1,7 до 10,0 вкл.	28	9	12
св. 10,0 до 100 вкл.	25	8	11
св. 100 до 500 вкл.	20	6	9
св. 500 до 524 вкл.	15	5	7

Значения показателя точности методики используют при:
– **оформлении** результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
– оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
– оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика предназначена для измерения массовой концентрации в пробах природных и очищенных сточных вод 1,2-дихлорэтана, хлороформа, четыреххлористого углерода, тетрахлорэтилена методом газожидкостной хроматографии на хроматографе с детектором электронного захвата и с прямым вводом в капиллярную колонку. Идентификацию определяемых ЛГС осуществляют по параметрам удерживания.

Краткая характеристика указанных соединений ЛГС представлена в таблице 2.

Таблица 2 - Характеристика летучих галогенорганических соединений

Наименование	Молекулярная масса	Температура кипения, ^{0}C	Растворимость в воде при t=20^{0}C	ПДК мг/дм^3
1,2-дихлорэтан	98,97	83,48	0,81	0,02
хлороформ	119,38	61,15	0,822	0,06
четыреххлористый углерод	153,82	76,75	0,077 при 25^{0}C	0,006
тетрахлорэтилен	165,83	121,2	0,015	0,002

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений, вспомогательное оборудование и материалы

3.1.1. Газовый хроматограф с устройством для программирования термостата колонок и для прямого ввода пробы в капиллярную колонку со всеми приспособлениями, включая шприцы, колонки, детектор, линии для подсоединения газов и системы для измерения площади пиков на хроматографе типа ДАУ-ЕСД Vega - 6000 или любой другой, обладающий метрологическими характеристиками не хуже указанного.

3.1.2. Колонка хроматографическая капиллярная длиной 30 м и внутренним диаметром 0,3-0,5 мм со среднеполярной неподвижной жидкой фазой типа SE-52, SE-54.

3.1.3. Детектор электронно-захватный.

3.1.4. Микрошприцы вместимостью 5-10 мкл с иглами для ввода в капиллярную колонку типа 5A-RN-GP-CE-75 см (Австрия).

3.1.5. Весы лабораторные общего назначения типа ВЛР-200 по ГОСТ 24104.

3.1.6. Пипетки 1-2-2-5, 1-2-2-10, 1-2-2-20 по ГОСТ 29227.

3.1.7. Колбы Кн-1-10-14/23 ТХС, Кн-1-25-14/23 по ГОСТ 25336.

3.1.8. Шкаф сушильный по ТУ 64-1-1411-76 или по ТУ 79-345-72.

3.1.9. ГСО с аттестованным содержанием 1,2-дихлорэтана с погрешностью не более 1%, ГСО 7332-96.

3.1.10. ГСО с аттестованным содержанием тетрахлорэтилена с погрешностью не более 1%, ГСО 7423-96.

3.1.11. ГСО с аттестованным содержанием хлороформа с погрешностью не более 1%, ГСО 7288-96.

3.1.12. ГСО с аттестованным содержанием четыреххлористого углерода с погрешностью не более 1%, ГСО 7213-95.

3.2. Реактивы

3.2.1. Азот газообразный особой чистоты, МРТУ 6-02-375-66 или азот нулевой поверочный, ТУ 6-09-39-79.

3.2.2. Гелий по ТУ 51689-75.

3.2.3. 1,2-дихлорэтан по ТУ 6-09-2661-71.

3.2.4. Хлороформ по ТУ 6-09-4263-76.

3.2.5. Четыреххлористый углерод по ТУ 6-09-2263-77.

3.2.6. Тетрахлорэтилен по ТУ 6-09-2274-81.
3.2.7. Натрий надсернокислый гранулированный по ТУ 6-09- 01-313-75.
3.2.8. Спирт этиловый по ГОСТ 18300.
3.2.9. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Препараты легколетучих хлорированных углеводородов: 1,2-дихлорэтана, хлороформа, четыреххлористого углерода, тетрахлорэтилена должны быть с содержанием основного вещества 98%.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений массовой концентрации ЛГС в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают следующие требования безопасности:

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

4.2. Электробезопасность в соответствии с инструкцией по работе на хроматографе и по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

4.5. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см^2), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасности эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздуховодов, газопроводов при давлении до 15 МПа (150 кгс/см^2)», а также «Правила устройства и безопасности эксплуатации сосудов, работающих под давлением».

4.6. В комплект используемого хроматографа входит радиоактивный источник излучения. Правила безопасности работы с ним должны соответствовать «Инструкции по радиационной безопасности с радиоизотопными приборами, установленными на газовых хроматографах», утвержденной руководителем предприятия.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим и средне-специальным образованием, имеющих навыки работы на газовых хроматографах, имеющих удостоверение на право работы

с установками, находящимися под давлением до 15 МПа, и проработавшим в химической лаборатории не менее двух лет.

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнение измерений соблюдают следующие условия:

6.1. Условия окружающей среды

температура окружающего воздуха (20±5)°С;
атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (630-800 мм.рт.ст);
относительная влажность не более 80% при t=25°С;
напряжение сети (220±22) В;
частота переменного тока (50 ±1) Гц.

6.2. Условия выполнения измерений

Температура детектора 330°С.
Начальная температура термостата колонок 50°С.
Время анализа при 50°С – 4 мин.
Конечная температура термостата колонок 250°С.
Скорость программирования температуры термостата колонок от 50° до 135°С – 6°/мин.
Скорость программирования температуры термостата колонок От 135°С до 250°С – 30°/мин.
Расход газа носителя (гелия) через колонку 1-2 $см^3$/мин.
Расход газа носителя (азота) на поддув детектора 30 $см^3$/мин.
Объем вводимой пробы в колонку 1 – 2 мкл.

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

7.1. Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

Подготовленную хроматографическую колонку подсоединяют к детектору, установив предварительно с помощью пенного расходомера расход гелия через колонку. Проверяют герметичность соединений. Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. После вывода прибора на рабочий режим вводят 2-3 раза по 1-2 мкл стандартного раствора летучих галогеноуглеводородов и проверяют эффективность разделения.

7.2. Подготовка воды для приготовления аттестованных растворов и образцов для градуировки

Дистиллированную воду наливают в термостойкий стеклянный стакан вместимостью 1000 $см^3$ и нагревают на электрической плитке. После закипания воды в нее помещают стеклянную или металлическую трубку, подсоединенную к лабораторной воздуходувке или баллону с инертным газом. Воздух для продувки должен быть очищен от примесей ЛГС путем пропускания его через патрон, заполненный активированным углем. Продувку продолжают при кипении в течение 15-20 мин. После этого воду сразу переливают в стеклянную бутыль с притертой стеклянной пробкой. Непосредственно перед использованием воду проверяют на присутствие в ней ЛГС путем анализа, выполненного по п.9.2. В случае наличия следов ЛГС в воде процедуру очистки повторяют.

7.3. Приготовление аттестованных растворов ЛГС

7.3.1. Приготовление основных растворов ЛГС.

Приготовление растворов ЛГС проводят по методике US EPA 601.

Перед проведением операций по приготовлению основных растворов ЛГС весовым методом необходимо препараты ЛГС и этиловый спирт выдержать в течение двух часов в помещении, где будут готовиться растворы.

7.3.1.1. Во взвешенную склянку вместимостью 10 $см^3$ наливают 9,8 $см^3$ этилового спирта и взвешивают. В открытом состоянии выдерживают примерно 10 минут или до полного высыхания стенок склянки. Разница в весе составляет около.0,1 мг.

7.3.1.2. Микрошприцем добавляют 10 мкл ГСО или чистого вещества и взвешивают. Исходя из полученного веса, рассчитывают концентрацию компонента в $мкг/см^3$, что составляет примерно 200,0 $мкг/дм^3$.

Хранить основные растворы ЛГС необходимо в холодильнике при температуре не выше 5^0С в сосуде с минимальным газовым объемом.

Основные растворы должны быть заменены по истечении месяца или при обнаружении изменения концентрации.

7.3.2. Процедура приготовления промежуточных растворов ЛГС.

Промежуточные растворы концентрацией примерно 1,5 $мкг/см^3$ готовят из основного раствора весовым методом, разбавлением в воде по п. 7.3.1.

Промежуточные растворы хранятся в холодильнике при температуре 10^0С в течение 1 недели.

7.3.3. Приготовление рабочего аттестованного раствора ЛГС.

Рабочий аттестованный раствор концентрацией 0,001 мкг/см^3 готовят из промежуточного раствора объемным методом, разбавлением в воде. Для этого в пикнометр вместимостью 10 см^3 с притертой пробкой помещают 9 см^3 воды, прибавляют 10 мкл промежуточного раствора, затем объем раствора доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Рабочий раствор готовят ежедневно.

Расчет концентрации аттестованного раствора проводят исходя из концентрации промежуточного раствора.

7.4. Градуировка прибора

Поскольку метод рассчитан для анализа нескольких образцов, где компоненты могут присутствовать в широком диапазоне концентраций, количественную интерпретацию хроматограмм можно проводить методом абсолютной градуировки по предварительно построенным градуировочным графикам.

Для построения градуировочных графиков необходимо приготовить образцы для градуировки определяемых компонентов в концентрациях примерно $3{,}6 \cdot 10^{-5}$ – $5{,}24 \cdot 10^{-1}$ мг/см^3. Методика приготовления, хранения и анализа образцов для градуировки должна соответствовать условиям, описанным в п.п. 6; 7.2. Необходимо приготовить не менее четырех образцов для градуировки с разными концентрациями исследуемых веществ.

Состав и количество образцов для градуировки для построения градуировочных графиков по каждому анализируемому компоненту приведены в таблицах 3-6. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 3%.

Таблица 3 - Состав и количество образцов для градуировки при анализе 1,2-дихлорэтана

Номер образца	Массовая концентрация, мг/дм^3
1	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$
2	$3{,}3 \cdot 10^{-3}$
3	$2{,}62 \cdot 10^{-1}$
4	$5{,}24 \cdot 10^{-1}$

Таблица 4 - Состав и количество образцов для градуировки при анализе хлороформа

Номер образца	Массовая концентрация, мг/дм^3
1	$7{,}0 \cdot 10^{-5}$
2	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$
3	$5{,}3 \cdot 10^{-4}$
4	$4{,}8 \cdot 10^{-3}$
5	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$
6	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$
7	$8{,}5 \cdot 10^{-2}$

Таблица 5 - Состав и количество образцов для градуировки при анализе четыреххлористого углерода

Номер образца	Массовая концентрация, мг/дм^3
1	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$
2	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$
3	$1{,}22 \cdot 10^{-2}$
4	$2{,}15 \cdot 10^{-2}$
5	$4{,}3 \cdot 10^{-2}$

Таблица 6 - Состав и количество образцов для градуировки при анализе тетрахлорэтилена

Номер образца	Массовая концентрация, мг/дм^3
1	$4 \cdot 10^{-5}$
2	$1{,}58 \cdot 10^{-4}$
3	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$
4	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$
5	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$
6	$4{,}7 \cdot 10^{-2}$

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации, восстанавливая при появлении фона чувствительность электронно-захватного детектора путем 2-2,5 часового прогрева. На всех хроматограммах, полученных при выполнении серии анализов образцов для градуировки, измеряют время (расстояние) удерживания и площади пиков анализируемых веществ. По полученным данным строят градуировочные графики для каждого изучаемого вещества в отдельности. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необхо-

димо хроматографировать три раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения площадей пиков, а по оси абцисс – величину концентрации вещества в мг/дм^3.

7.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый рабочий день, проводя анализ одного-двух растворов, которые использовались для построения градуировочных графиков.

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

$$| X - C | \le 1{,}96 \cdot \sigma_{R_л} ,$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации ЛГС в образце для градуировки, мг/дм^3;

C – аттестованное значение массовой концентрации ЛГС в образце для градуировки, мг/дм^3;

$\sigma_{R_л}$ – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_л} = 0{,}84 \cdot \sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

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

8. ОТБОР ПРОБ, ИХ КОНСЕРВИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ

Отбор проб воды производится в соответствии с требованиями [С]**ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб".**[С] и ГОСТ 17.15.05-85. Пробы отбирают с помощью батометра из водоемов в стеклянные бутыли вместимостью 0,1-0,2 дм^3 из резервуаров, закрывают притертыми стеклянными или обернутыми тефлоновой пленкой корковыми пробками. Объем пробы должен быть не менее 95 % объема сосуда.

Применение полиэтиленовой посуды, резиновых или полиэтиленовых пробок не допускается.

Пробы природных и очищенных сточных вод, предназначенные для определения в них ЛСГ, должны быть проанализированы в течение 2 часов. В противном случае пробу необходимо законсервировать и хранить в холодильнике. Для консервирования в пробу добавляют натрий надсернокислый из расчета 25 мг на 100 см^3 пробы воды.

Законсервированные пробы хранят в холодильнике не более 14 дней.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений массовых концентраций ЛСГ в пробах природных и очищенных сточных вод выполняют следующие операции:

9.1. Качественный анализ

Идентификацию пиков проводят по совпадению их параметров удерживания с данными, полученными для известных веществ. При этом целесообразно использовать такие характеристики, как время (расстояние) удерживания, относительное время (относительное расстояние).

9.2. Количественный анализ

После выхода прибора на режим снимается хроматограмма воды для определения степени чистоты аналитической системы, по две хроматограммы анализируемых проб. При удовлетворительном состоянии системы снимается дважды хроматограмма аттестованного раствора для проверки градуировочных графиков. При этом объемы вводимых проб выдерживаются строго одинаковыми и такими, какие использовались при построении градуировочных графиков. На хроматограммах определяются параметры удерживания и площади пиков. Расхождение определяемых величин недолжно превышать рассчитанных по п.7.5 относительно аттестованного значения массовых концентраций определяемых компонентов ЛГС.

Совпадение параметров удерживания пиков на хроматограммах анализируемых проб и аттестованного раствора является достаточным для идентификации.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов количественного анализа массовой концентрации ЛГС в пробах природных и очищенных сточных вод проводят по градуировочным графикам или исходя из значений площадей пиков на хроматограммах по следующей формуле:

$$X = \frac{a * S_2}{S_1}, \text{ где}$$

X – содержание компонента в анализируемой пробе, мг/дм^3;
a - содержание компонента в аттестованном растворе, мг/дм^3;
S_1 – площадь пика компонента в аттестованном растворе, см^2;
S_2 – площадь пика компонента в анализируемом растворе, см^2.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Хлороформ	
от 0,07 до 85 вкл.	31
Тетрахлорэтилен	
от 0,04 до 0,1 вкл.	42
св. 0,1 до 1,0 вкл.	36
св. 1,0 до 10,0 вкл.	34
св. 10,0 до 50 вкл.	28

Продолжение таблицы 7

Четыреххлористый углерод	
от 0,036 до 10.0 вкл	34
св. 10,0 до 43 вкл.	31
1,2-дихлорэтан	
от 1,7 до 10,0 вкл.	34
св. 10,0 до 100 вкл.	31
св. 100 до 500 вкл.	25
св. 500 до 524 вкл.	20

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

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X$. Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

X – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Примечание. При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;

– способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

12.1. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = | X' - X - C_д |$$

где X' – результат анализа массовой концентрации ЛГС в пробе с известной добавкой.

X – результат анализа массовой концентрации ЛГС в исходной пробе.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2},$$

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации ЛГС в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$К_к \le K \qquad (1)$$

При невыполнении условия (1) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | C' - C |$$

где C' – результат анализа массовой концентрации ЛГС в образце для контроля;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР		«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY»- STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE	
620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, лаб. 224	Факс: (3432) 502-117 Телефон: (3432) 502-295 E-mail: panevs@uniim.ru	Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia	Fax: (3432) 502-117 Phone. (3432) 502-295 E-mail: panevs@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.11. 015/ 2004
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовых концентраций хлороформа, четыреххлористого углерода, 1,2-дихлорэтана, тетрахлорэтилена в пробах природных и очищенных сточных вод методом газожидкостной хроматографии,*
разработанная *ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*
В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1.Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
Хлороформ			
от 0.07 до 85 вкл.	25	8	11
Тетрахлорэтилен			
от 0.04 до 0.1 вкл.	40	12	15
св. 0.1 до 1.0 вкл.	35	10	13
св. 1.0 до 10.0 вкл.	30	9	12
св. 10.0 до 50 вкл.	25	8	10
Четыреххлористый углерод			
от 0.036 до 10.0 вкл	26	9	12
св. 10.0 до 43 вкл.	22	8	11
1,2-дихлорэтан			
от 1.7 до 10.0 вкл.	28	9	12
св. 10.0 до 100 вкл.	25	8	11
св. 100 до 500 вкл.	20	6	9
св. 500 до 524 вкл.	15	5	7

2.Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Хлороформ	
от 0 07 до 85 вкл.	31
Тетрахлорэтилен	
от 0.04 до 0.1 вкл.	42
св. 0.1 до 1.0 вкл.	36
св. 1.0 до 10.0 вкл.	34
св. 10.0 до 50 вкл.	28
Четыреххлористый углерод	
от 0.036 до 10.0 вкл	34
св. 10.0 до 43 вкл.	31
1,2-дихлорэтан	
от 1.7 до 10.0 вкл.	34
св. 10.0 до 100 вкл.	31
св. 100 до 500 вкл.	25
св. 500 до 524 вкл.	20

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства 02.02.2004 г.

Зам. директора по научной работе

gost.e-ecolog.ru