МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10.779–2013

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОБАХ МОРСКОЙ ВОДЫ

Методика измерений методом инфракрасной спектрометрии

Москва
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова» (ФГБУ «ГОИН»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ И.С. Матвеева, канд.хим.наук., А.В. Игнатченко

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 23.09.2013, ФГБУ «НПО «Тайфун» 01.09.2013

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 25.09.2013

5 Аттестована ФГБУ «НПО «Тайфун». Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.10.779/01.00305–2011/2013 от 09.07.2013 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.10.779–2013 от 10.10.2013

7 ВЗАМЕН РД 52.10.243–92 «Руководство по химическому анализу морских вод» в части раздела «Нефтепродукты» (с. 126 – 135)

Содержание

1 Область применения 1

2 Нормативные ссылки 1

3 Требования к показателям точности измерений.....3

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам 3

5 Метод измерений 5

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6

7 Требования к квалификации оператора 6

8 Требования к условиям измерений 7

9 Требования к отбору и хранению проб 7

10 Подготовка к выполнению измерений 7

11 Установление градуировочной характеристики 10

12 Экстракция НУВ.....12

13 Порядок выполнения измерений 13

14 Проверка приемлемости результатов параллельных измерений 14

15 Вычисление результатов измерений.....15

16 Оформление результатов измерения.....15

17 Контроль качества результатов измерения.....16

Приложение А (рекомендуемое) Форма рабочего журнала регистрации результатов измерений массовой концентрации НУВ 19

Приложение Б (рекомендуемое) Форма рабочего журнала регистрации результатоа контроля погрешности с использованием метода добавок.....20

Библиография 21

Введение

Нефть и нефтепродукты, относящиеся к числу наиболее распространенных в морской среде загрязняющих веществ, представляют собой сложную смесь большого количества (около 1000 индивидуальных веществ) компонентов, главным образом жидких углеводородов (> 500 веществ или обычно 80-90 % по массе).

Для анализа нефти и нефтепродуктов в воде применяют как дифференциальные (газожидкостная хроматография, хроматомасспектрометрия), так и интегральные (ультрафиолетовая или инфракрасная спектрометрия, спектрофлуориметрия) методы, причем интегральные методы проще и удобнее для проведения наблюдений за состоянием нефтяного загрязнения водоемов. Наиболее распространенным и при этом достаточно информативным интегральным методом оценки уровня загрязненности акватории является инфракрасная спектрометрия. Данный метод позволяет измерять содержание неполярных и малополярных нефтяных углеводородов после их выделения из пробы с помощью колоночной хроматографии.

Разработка настоящего руководящего документа обусловлена необходимостью усовершенствования некоторых стадий пробоподготовки, и выполнения измерений.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОБАХ МОРСКОЙ ВОДЫ

Методика измерений методом инфракрасной спектрометрии

Дата введения – 2014-07-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации нефтяных углеводородов (НУВ) в пробах морской воды (далее – проба) методом инфракрасной спектрометрии. Диапазон определяемых массовых концентраций НУВ составляет от 40 до 2000 мкг/дм^3 при ПДК для морских вод 50 мкг/дм^3

Примечание – При анализе проб с массовой концентрацией НУВ, превышающей верхний предел, необходимо проводить разбавление экстракта проб четыреххлористым углеродом.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, выполняющих измерения в области мониторинга загрязнения морской среды нефтяными углеводородами.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.004–91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ Р 12.1.019–2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009–83 ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021–75 ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования

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

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.3.08–82 Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества морских вод

ГОСТ Р 51592–2000. Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р ИСО 5725–(1-6)–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений

РМГ 61–2010 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

РМГ 76–2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

Примечания

1 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года.

2 Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) документом.

3 Требования к показателям точности измерений

Показатели точности и ее составляющих установлены в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6) и РМГ 61.

При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений, характеристики погрешности результата измерения НУВ в пробах в диапазоне от 40 до 2000 мкг/дм^3 с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений массовой концентрации нефтяных углеводородов X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) ± Δ, мкг/дм^3
От 40 до 2000 включ.	0,09·X + 3,21	0,12·X + 4,37	0,24·X + 8,56

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы:

- инфракрасный спектрофотометр с развёрткой спектра в области 2500 – 3300 см$^{-1}$ и разрешением 0,25 см$^{-1}$ типа Varian 640 IR;

- кюветы с кварцевыми окнами длиной 10 мм;

- государственный стандартный образец раствора нефтепродуктов в четыреххлористом углероде с концентрацией 50,0 мг/см^3, ГСО 7554-99 (далее – ГСО) или смесь Симарда [3];

- весы лабораторные среднего класса точности, с пределом взвешивания 200 г по ГОСТ Р 53228–2008;

- сушильный электрический шкаф с температурой нагревания от 40 °С до 400 °С;

- аквадистиллятор ДЭ-4-2 по ТУ–16–10721–79;

- батометр ГР-18 по ТУ 25–11–1512–79 (для отбора поверхностных вод можно использовать пробоотборник в виде стеклянной бутыли емкостью от 3 до 5 $дм^3$ в обрешетке, прикрепленной к грузу);

- плитка электрическая с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919–83;

- центрифуга типа ОС-6МЦ по ГОСТ 15150–69;

- мешалка электромеханическая, составленная из электромотора и стеклянной или металлической мешалки с лопастями;

- мешалка магнитная ММ-5 по ТУ 25–11–834 с перемешивающим стержнем;

- испаритель ротационный ИР-10М по ТУ 25–1173–135, или вентилятор настольный ВН 10 по ГОСТ 7402;

- колонка хроматографическая стеклянная (бескрановая бюретка) длиной 250 мм и внутренним диаметром 10 мм с оттянутым концом с тампоном из стекловаты или фильтром из стекловолокна в нижней части;

- колба Эрленмейера вместимостью 2 $дм^3$ по ГОСТ 23932–90;

- воронки делительные ВД3 вместимостью 2 $дм^3$ с притертыми пробками по ГОСТ 25336–82;

- колбы исполнения 2, вместимостью 25 $см^3$, 50 $см^3$, 100 $см^3$, 1000 $см^3$ 2-го класса точности по ГОСТ 1770–74;

- пипетки градуированные вместимостью 1,0; 2,0 и 5,0 $см^3$ 2-го класса точности по ГОСТ 29227–91;

- пипет-дозатор типа П1 с переменным объемом от 0,1 до 1,0 $см^3$ по ТУ 64–1–3329–81;

- дозатор медицинский лабораторный с переменным объемом от 10 до 100 мм^3 по ГОСТ 28311–89;

– дозатор лабораторный переменного объема с наконечниками от 1 до 5 см^3 по ГОСТ 28311–89;

- стаканчики высокие с конусом взаимозаменяемым 14/8 по ГОСТ 7148–70;

- воронки с конусом, наружным диаметром 45 мм по ГОСТ 19908–90;

- фильтры обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6–09–1678–83;

- бумага индикаторная универсальная по ТУ 6–09–1181–89.

Примечание – Допускается использование других средств измерений и вспомогательного оборудования, обеспечивающих точность измерения, указанную в таблице 1.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы:

- алюминия оксид для хроматографии II степени активности по ТУ 6–09–3916–75;

- натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166–76, ч.д.а ;

- углерод четыреххлористый по ТУ 6–09–3219–84, о.с.ч;

- изооктан для хроматографии по ТУ 6–09–921–76;

- бензол по ТУ 6–09–0779–76, х.ч.;

- гексадекан (цетан) по ГОСТ 12525–85;

- калий двухромовокислый по ГОСТ 4220–75, ч;

- кислота серная по ГОСТ 4204–77, ч.

Примечание – Допускается использование других реактивов, в том числе импортных, обеспечивающих точность измерения, указанную в таблице 1.

5 Метод измерений

Измерение массовой концентрации НУВ в пробах выполняют методом инфракрасной спектрометрии. Метод основан на измерении интенсивности поглощения, обусловленного асимметричными валентными колебаниями С – Н связей метиленовых (- CH_2 -) групп углеводородов в

ближней ИК-области спектра при длине волны 2926 $см^{-1}$. Методика предусматривает следующие этапы:

- экстракцию НУВ четыреххлористым углеродом с последующим осушением раствора натрием сернокислым;
- очистку экстракта пропусканием через колонку с оксидом алюминия;
- измерение массовой концентрации НУВ в очищенном экстракте методом инфракрасной спектрометрии;
- расчет массовой концентрации НУВ в пробе.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений следует соблюдать требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007 и правилами [4].

6.2 Помещение, в котором проводятся измерения, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией согласно ГОСТ 12.4.021, соответствовать требованиям пожарной безопасности согласно ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения согласно ГОСТ 12.4.009.

6.3 Безопасность при работе с электроустановками должна обеспечиваться согласно ГОСТ Р 12.1.019.

7 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица (инженер или химик-аналитик со средним специальным образованием), прошедшие соответствующую подготовку, имеющие навыки работы в химической лаборатории и изучившие руководство по эксплуатации инфракрасного спектрометра.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха .....(22±5) °С;
- атмосферное давление .....,,,

- ополоснуть четыреххлористым углеродом до полного удаления мешающих определению веществ (контроль промывок – на ИК-спектрометре).

10.2 Приготовление растворов и реактивов

10.2.1 Хромовая смесь

Растворяют 10 г калия двухромовокислого в 100 $см^3$ концентрированной серной кислоты при слабом нагревании. Препарат используют для чистки посуды.

10.2.2 Натрий сернокислый

Натрий сернокислый нагревают в сушильном шкафу при температуре 400 °С от 6 до 8 ч. Готовый реактив хранят в эксикаторе не более 1 мес. Используют для осушения экстрактов.

10.3 Приготовление градуировочных растворов

10.3.1 Рабочие градуировочные растворы для измерения содержания НУВ могут быть приготовлены при помощи:

а) ГСО 7554-99;

б) смеси Симарда [3].

10.3.2 Для приготовления рабочих градуировочных растворов из вскрытой ампулы ГСО с концентрацией нефтепродуктов 50,0 $мг/см^3$ отбирают пипет-дозатором 1 $см^3$ исходного градуировочного раствора ГСО, переносят его в мерную колбу на 50 $см^3$ и доводят объем до метки четыреххлористым углеродом. Полученный раствор является промежуточным градуировочным раствором и имеет массовую концентрацию НУВ 1000 $мкг/см^3$ (1 $мг/см^3$). Раствор можно хранить в плотно закрытой стеклянной посуде длительное время.

Рабочие градуировочные растворы готовят в соответствии с таблицей 2. Для получения градуировочного раствора заданной массовой концентрации необходимый объем аликвоты промежуточного рабочего раствора помещают с помощью дозатора в колбу на 25 $см^3$ и доводят объем до метки четыреххлористым углеродом.

Градуировочные растворы каждой концентрации готовят параллельно 2 раза. Их можно хранить в тех же колбах с хорошо притертыми пробками не более 1 мес.

Таблица 2

Массовая концентрация НУВ в промежуточном рабочем растворе, мкг/$см^3$	Объем колбы, $см^3$	Объем аликвоты промежуточного рабочего раствора, $см^3$	Массовая концентрация НУВ в рабочих градуировочных растворах, мкг/$см^3$
1000	25	0,1	4
1000	25	0,2	8
1000	25	0,4	16
1000	25	0,8	32
1000	25	1,6	64

10.3.3 Смесь Симарда готовят, смешивая 3 части гексадекана, 3 части изооктана и 2 части бензола (например, 1,5 $см^3$, 1,5 $см^3$ и 1 $см^3$ соответственно). Готовую смесь Симарда в количестве 3,25 $см^3$ переносят в мерную колбу на 50 $см^3$ и доводят объем до метки четыреххлористым углеродом. Получают основной градуировочный раствор с концентрацией НУВ 50 мг/$см^3$.

Промежуточный и рабочие градуировочные растворы готовят аналогично операциям, изложенным в 10.3.2.

10.4 Подготовка ИК- спектрометра к работе

Включение и настройку спектрометра производят согласно руководству по эксплуатации.

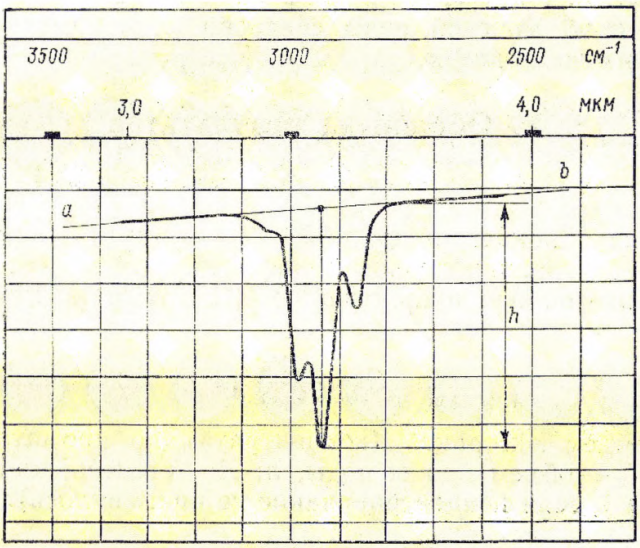
11 Установление градуировочной характеристики

11.1 Установление градуировочной характеристики следует проводить перед каждой серией измерений концентрации НУВ, выбрав не менее 5 градуировочных растворов с таким расчетом, чтобы диапазон массовых концентраций НУВ в них охватывал ожидаемый диапазон массовых концентраций в анализируемых пробах.

11.2 Градуировку спектрометра следует начинать с анализа градуировочного раствора с минимальной концентрацией НУВ и заканчивать анализом градуировочного раствора с максимальной концентрацией.

11.3 Рабочие градуировочные растворы, приготовленные на основе ГСО или смеси Симарда, помещают поочередно в кварцевую кювету, закрываемую крышкой. Измеряют поглощение каждого раствора в интервале от 2600 до 3200 $см^{-1}$ (от 3,3 до 4,0 мкм) относительно исходного растворителя – четыреххлористого углерода. Перед измерением каждого градуировочного раствора кюветы ополаскивают чистым растворителем и определяемым раствором.

11.4 Градуировочный график строят в координатах: концентрация градуировочного раствора, $мг/см^3$ – высота опорного пика h, мм (полоса поглощения при 2926 $см^{-1}$). Высота h равна длине перпендикуляра (рисунок 1), опущенного из вершины опорного пика на базисную линию (касательную к основаниям крайних пиков). В диапазоне концентраций рабочих градуировочных растворов градуировочный график представляет собой прямую линию.



a-b – базисная линия, h – высота опорного пика (полосы поглощения)

Рисунок 1 - Типичная ИК-спектрограмма нефтепродуктов в морской воде

11.5 Измерения поглощения каждого градуировочного раствора следует проводить не менее двух раз и усреднять. Расхождение между измерениями не должно превышать 10 %, в противном случае установку градуировочной характеристики повторяют.

11.6 Для контроля стабильности градуировочной характеристики через 10 рабочих проб измеряют поглощение градуировочного раствора со средней или максимальной массовой концентрацией НУВ. Измерения проводят дважды и усредняют. Если полученный результат отличается от величины, полученной при градуировке, более чем на 10 %, проводят повторную градуировку.

12 Экстракция НУВ

12.1 Экстракцию выполняют в делительной воронке ручным встряхиванием, в колбе или банке электромеханическим либо магнитным перемешиванием. Объем проб воды – от 2 до 5 $дм^3$, соотношение «растворитель: вода» от 1:80 до 1:200. Во всех трех вариантах экстракции необходимо добиваться, чтобы экстрагент образовывал эмульсию с водой практически по всему объему обрабатываемой пробы. Время экстракции – 15 мин. Если обработке подлежит проба воды, по объему превышающая емкость экстрактора, то процесс проводят поэтапно с аликвотами пробы. При этом можно использовать одну и ту же порцию экстрагента-экстракта с добавлением на каждом последующем этапе 20 % свежего растворителя. Конечный объем экстракта должен составлять от 10 до 25 $см^3$ и приблизительно в 3 раза превосходить емкость кюветы. При выборе объема пробы руководствуются тем, что ожидаемая концентрация НУВ в экстракте должна быть выше 10 $мкг/см^3$.

По окончании экстракции раствор оставляют на срок от 0,5 до 3 ч до разделения фаз, после чего верхний водный слой декантируют и отбрасывают. Нижний органический слой с некоторым количеством воды, если дальнейший анализ будет проводиться на берегу, сливают в склянку для хранения экстрактов. Экстракты можно хранить в течение 1 мес.

12.2 Если измерения выполняются сразу после экстракции, то экстракт отделяют от воды в делительной воронке и сушат 30 мин безводным натрием сернокислым, добавляя осушитель приблизительно в соотношении 1:5 по объему.

12.3 Если необходимо определять НУВ в концентрациях ниже 50 $мкг/дм^3$, допускается концентрировать экстракты упариванием на воздухе при комнатной температуре, или в роторном испарителе при температуре не выше 55 °С при пониженном давлении до объема, достаточного для выполнения измерений. При этом необходимо замерить

объем экстракта до и после операции для расчета степени концентрирования.

12.4 Для очистки экстрактов подготавливают хроматографическую колонку следующим образом: от 5 до 7 г оксида алюминия помещают в стакан, приливают 10 $см^3$ четыреххлористого углерода, тщательно перемешивают и в виде суспензии переносят в колонку. Вытекший растворитель отбрасывают. В подготовленную колонку наливают осушенный экстракт или концентрат, первые 4 $см^3$ отбрасывают, а остальной элюат отбирают в мерную пробирку или цилиндр. Хроматографирование заканчивают, когда очищенный экстракт достигнет объема, достаточного для выполнения измерений. Записывают объем экстракта в рабочий журнал, после чего переносят в бюкс с притертой крышкой для последующего измерения.

13 Порядок выполнения измерений

13.1 Экстракты проб, собранные в бюксы, измеряют на ИК-спектрометре аналогично описанному в 11.3.

13.2 Величину аналитического сигнала определяют по высоте опорного пика.

13.3 Снимают показания ИК-спектрометра и заносят в рабочий журнал, форма которого представлена в приложении А.

Измерение концентрации НУВ проводят не менее двух раз.

13.4 Если измеренная концентрация НУВ превышает максимальную концентрацию на установленной градуировочной характеристике, то пробу разбавляют четыреххлористым углеродом и повторяют измерения.

14 Проверка приемлемости результатов параллельных измерений

14.1 Результатом измерений массовой концентрации НУВ в пробе является среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений $\bar{X}$, мкг/дм^3, если расхождение между ними не превышает предела повторяемости *r*. Если расхождение превышает предел повторяемости, выполняют повторное измерение рабочих проб. При повторном расхождении результаты анализа бракуются, а в лаборатории проводится выяснение причин, приводящих к неудовлетворительным результатам

Предел повторяемости r при измерении массовой концентрации НУВ в экстракте в диапазоне концентраций от 4 до 64 мкг/ см^3, соответствующем диапазону массовой концентрации НУВ в пробе от 40 до 2000 мкг/ дм^3, не должен превышать значений, указанных в таблице 3.

Таблица 3

Диапазон измерений массовой концентрации НУВ X, мкг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) *r*, мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) *R*, мкг/дм^3
От 40 до 2000 включ.	0,25·X + 8,90	0,33·X + 12,10

14.2 Если расхождение превышает предел повторяемости, выполняют повторное измерение рабочих проб. При повторном расхождении результаты анализа бракуются, а в лаборатории выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют измерения в соответствии с требованиями настоящей методики измерений.

15 Вычисление результатов измерений

15.1 Массовую концентрацию НУВ в пробе X, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{\overline{C} \cdot P \cdot V}{W \cdot F}, \quad (1)$$

где $\overline{C}$ – значение среднего арифметического двух результатов параллельных измерений концентрации НУВ в экстракте рабочей пробы, мкг/см^3,

P – коэффициент разбавления пробы (P=1, если разбавление не применялось);

V – объем экстракта, см^3;

W – объем пробы, дм^3 ;

F – степень концентрирования (F=1, если концентрирование не применялось).

15.2 Последовательность проведения и результаты измерений массовой концентрации НУВ заносят в журнал, форма которого приведена в приложении А.

16 Оформление результатов измерений

Результат измерений представляют в виде

$$X \pm \Delta, \quad (2)$$

где X – массовая концентрация НУВ в пробе, мкг/дм^3;

$\pm \Delta$ - границы характеристики погрешности результата измерений при P=0,95 (таблица 1), мкг/дм^3 .

Примечание – В случае, если концентрация НУВ ниже границы диапазона измерений, производят следующую запись: «концентрация НУВ менее (указать значение нижней границы диапазона) мкг/ дм^3».

17 Контроль качества результатов измерений

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

- оперативный контроль процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности результатов анализа).

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости приведены в таблице 3.

17.2 Для оперативного контроля повторяемости отобранную пробу воды делят на две части и проводят параллельные измерения в соответствии с разделами 12 и 13.

Результат контрольной процедуры $r_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных измерений массовой концентрации НУВ в пробе, мкг/дм^3.

Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r, \quad (4)$$

где r – предел повторяемости, в соответствии с таблицей 3, мкг/дм^3.

При невыполнении условия (4) процедуру измерения повторяют. При повторном невыполнении условия (4) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их в соответствии с РМГ 76.

17.3 Оперативный контроль погрешности выполнения измерений проводят с использованием метода добавок путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| \bar{X}' - \bar{X} - C \right|, \quad (5)$$

где $\bar{X}'$ – результат контрольного измерения массовой концентрации НУВ в рабочей пробе с известной добавкой, мкг/дм^3;

$\bar{X}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации НУВ в рабочей пробе, мкг/дм^3;

C – величина добавки, мкг/дм^3.

17.4 Норматив контроля погрешности K, мкг/дм^3 , рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{лX'})^2 + (\Delta_{лX})^2}, \quad (6)$$

где $\Delta_{лX'}$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, соответствующее массовой концентрации НУВ в пробе с добавкой, мкг/дм^3;

$\Delta_{лX}$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики, соответствующее массовой концентрации НУВ в рабочей пробе, мкг/дм^3.

Если результат контрольной процедуры $K_к$ удовлетворяет условию

$$| K_к | \leq K, \qquad (7)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

17.5 При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

17.6 Результаты контроля погрешности с использованием метода добавок заносят в рабочий журнал, форма которого приведена в приложении Б.

17.7 Периодичность контроля регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории (или другом документе системы качества, регламентирующем процедуры внутрилабораторного контроля) с учетом требований РМГ 76.

Приложение А
(рекомендуемое)
Форма рабочего журнала регистрации результатов измерений массовой концентрации НУВ

Проект: …
Матрица: морская вода
Дата проведения анализа…

Проба	Объем пробы W, $дм^3$	Объем экстракта V, $см^3$	Коэффициент разбавления пробы P	Степень концентрирования F	Массовая концентрация НУВ в экстракте, $мкг/см^3$			Массовая концентрация НУВ в пробе X, $мкг/дм^3$
					C_1	C_2	$\overline{C}$	
Проба №1								
Проба №2								
Проба №n								

Приложение Б
(рекомендуемое)

Форма рабочего журнала регистрации результатов контроля погрешности с использованием метода добавок

Проект: …
Матрица: морская вода
Дата проведения анализа: …

Проба	Массовая концентрация НУВ в рабочей пробе $\bar{X}$, мкг/дм^3	Массовая концентрация НУВ в рабочей пробе с добавкой $\bar{X}'$, мкг/дм^3	Результат контрольной процедуры $K_к$, мкг/дм^3	Норматив контроля погрешности, К, мкг/дм^3

Библиография

[1] Carlberg S., S c a r s t c d t C. Determination of small amounts of non-polar HC foil in sea water.— J, Cons. Int. Explor. Mer., 1972. v. 34. N 3, p. 506—515.

[2] Desidcri P., L e p r i L. a. o. Concentration, separation and determination of HC in sea water.- J. Chrom., 1984, v. 284, N 10, p. 167 - 178.

[3] Simard R., Hasegawa I. a. o. IRS Determination of oil and phenols in water. – Anal. Chem., 1951, v. 23, N 10, p.1384-1387.

[4] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. - Л.: Гидрометеоиздат, 1983 г.

Ключевые слова: морская вода, массовая концентрация, нефтяные углеводороды, методика измерений, инфракрасная спектрометрия

Лист регистрации изменений

Номер изме-нения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение «ТАЙФУН»
(ФГБУ «НПО «Тайфун»)

Россия, 249038, г. Обнинск Калужской обл., ул. Победы, 4
телефон.: (48439)71540, факс: (48439)40910, e-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 18.10.779/01.00305–2011/2013

Массовая концентрация нефтяных углеводородов в пробах морской воды. Методика измерений методом инфракрасной спектрометрии,
разработанная
Федеральным государственным бюджетным учреждением «Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова» (ФГБУ «ГОИН»), Кропоткинский пер., 6, г. Москва, 119034,
предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в
РД 52.10.779–2013 «Массовая концентрация нефтяных углеводородов в пробах морской воды. Методика измерений методом инфракрасной спектрометрии (24 с.),
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–2009 «Методики (методы) измерений»

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

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

Дата выдачи: 09.07.2013

Врио генерального директора МП **В.С. Косых**

Приложение
к свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений
№ 18.10.779/01.00305—2011/2013

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.10.779—2013 «Массовая концентрация нефтяных углеводородов в пробах морской воды. Методика измерений методом инфракрасной спектрометрии», соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в таблицах 1 и 2 (при принятой вероятности P= 0,95).

Т а б л и ц а 1– Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – повторяемости, воспроизводимости, точности

Наименование компонента	Диапазон измерений, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью P=0,95) ± Δ, мкг/дм^3
Нефтяные углеводороды	От 40 до 2000 включ.	0,09·X + 3,21	0,12·X + 4,37	0,24·X + 8,56
* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях				

Т а б л и ц а 2–Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Наименование компонента	Диапазон измерений, мкг/м^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, мкг/дм^3	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, мкг/дм^3
Нефтяные углеводороды	От 40 до 2000 включ.	0,25·X + 8,90	0,33·X + 12,10

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику измерений РД 52.10.779–2013.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Начальник ЦМТР МП **А.Ф. Ковалев**

gost.e-ecolog.ru