ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр
анализа и оценки техногенного
воздействия»
В.И.Цуканов
2012 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ, ПИТЬЕВЫХ, СТОЧНЫХ ВОД ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА АНАЛИЗАТОРЕ ЖИДКОСТИ «ФЛЮОРАТ-02» (М 01-05-2012)

ПНД Ф 14.1:2:4.128-98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1998 г.
(Издание 2012 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФБУ «ФЦАО»).

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н. В.С. Талисманов

Разработчик:
ООО «Люмэкс-маркетинг»
Адрес: 195220 Санкт-Петербург,
ул. Обручевых, дом 1, литера Б
Почтовый адрес: BOX 1234, Санкт-Петербург, 190900
Телефон/факс: (812) 335-03-36

Электронная почта: lumex@lumex.ru
Веб-сайт: www.lumex.ru

С изменением № 1 от 13.07.2017. Дата введения в действие 01.01.2018

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации нефтепродуктов (далее - НП) в пробах природных (включая морские), питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». Диапазон измерений массовой концентрации нефтепродуктов составляет от 0,005 до 50 мг/дм^3.

Определению нефтепродуктов не мешают жиры и гуминовые вещества.

Методика не предназначена для анализа проб природных (включая морские), питьевых и сточных вод, загрязнённых различными бензинами, керосинами, а также индивидуальными веществами – продуктами газоперерабатывающих заводов и предприятий оргсинтеза.

Раздел 1 (Измененная редакция. Изменение № 1 от 13.07.2017)

2 ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений - относительной расширенной неопределенности измерений при коэффициенте охвата 2 приведены в табл.1.

Таблица 1 - Значения относительной расширенной неопределенности измерений

Диапазон измерений массовой концентрации нефтепродуктов, мг/дм^3	Относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата k =2, $U_{отн}$, %
От 0,005 до 0,010 включительно	50
Свыше 0,010 до 0,50 включительно	35
Свыше 0,50 до 50 включительно	25

Примечания

1. Относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата k =2 соответствует характеристике погрешности измерений - доверительным границам относительной суммарной погрешности измерений для доверительной вероятности P = 0,95.

2. Установлено на основе совокупности данных, полученных для 290 проб в период с 1996 по 2012 гг.. При оценивании неопределенности учитывалось смещение относительно методики измерений (ПНД Ф 14.1:2:4.5-95), реализующей ИК-спектрометрический метод с градуировкой по растворам трёхкомпонентной смеси (37,5 % изооктана, 37,5 % гексадекана и 25 % бензола) в четыреххлористом углероде.

3. Бюджет неопределённости измерений приведен в приложении 1 к свидетельству.

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

При выполнении измерений массовой концентрации нефтепродуктов используют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы и растворы.

3.1 Средства измерений и стандартные образцы

Анализатор жидкости «Флюорат-02»	ТУ 4215-001-45549798-2008[1]
или анализатор жидкости люминесцентно-фотометрический «Флюорат-02»	ТУ 4215-350-45549798-2013

Измененная редакция. Изменение № 1 от 13.07.2017

Весы лабораторные специального класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 220 г	ГОСТ Р 53228
Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности вместимостью 10 $см^3$	ГОСТ 29169
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Колбы мерные 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2 с притёртыми стеклянными пробками	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25 $см^3$ с притёртыми стеклянными пробками	ГОСТ 1770

[1] До 01.12.2008 – ТУ 4321-001-20506233-94.

Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 100, 250, 500 $см^3$	ГОСТ 1770
Стандартный образец утвержденного типа состава раствора нефтепродуктов в гексане (1 $мг/см^3$, расширенная относительная неопределенность аттестованного значения (при k = 2) не более 3 %)	ГСО 7950-2001

Измененная редакция. Изменение № 1 от 13.07.2017

Стандартный образец содержания нефтепродуктов в водорастворимой матрице для контроля точности измерений

Измененная редакция. Изменение № 1 от 13.07.2017

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

Измененная редакция. Изменение № 1 от 13.07.2017

3.2 Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Гексан	ТУ 2631-001-54260861-2013

Измененная редакция. Изменение № 1 от 13.07.2017

Кислота соляная, х.ч.	ГОСТ 3118
Натрия гидроксид, х.ч.	ГОСТ 4328

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

Примечание - Перед применением гексан подлежит проверке на содержание нефтепродуктов согласно п.8.2.

3.3 Вспомогательное оборудование

Стаканы химические вместимостью 50, 100 $см^3$	ГОСТ 25336
Колбы конические термостойкие вместимостью 500 $см^3$	ГОСТ 25336
Делительная воронка вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 25336
Колба коническая вместимостью 500 $см^3$	ГОСТ 25336

Перечень посуды и реактивов, необходимых для очистки экстрактов на колонке с оксидом алюминия, приведен в Приложении Б. Порядок подготовки химической посуды к измерениям - в соответ-

ствии с Приложением В. Допускается использование иного вспомогательного оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

Измененная редакция. Изменение № 1 от 13.07.2017

3.4 Приготовление растворов

3.4.1 Раствор гидроксида натрия, массовая доля 5 %

5 г гидроксида натрия растворяют в 95 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора в сосуде из полиэтилена – 2 месяца.

3.4.2 Раствор соляной кислоты, объемная доля 3 %

В коническую колбу из термостойкого стекла наливают 290 см^3 воды и медленно, тщательно перемешивая, добавляют 10 см^3 соляной кислоты. Срок хранения не ограничен.

3.4.3 Раствор нефтепродуктов в гексане с массовой концентрацией 100 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 5 см^3 стандартного образца состава раствора нефтепродуктов в гексане (номинальное значение массовой концентрации 1 мг/см^3), разбавляют гексаном до метки и тщательно перемешивают.

Раствор устойчив не менее 3 месяцев при хранении в холодильнике в колбе с пришлифованной стеклянной пробкой в условиях, исключающих испарение растворителя.

Примечание - При известном источнике загрязнения пробы НП для градуировки анализатора допускается использовать растворы нефтепродукта в гексане, составляющего основу загрязнения. Методика приготовления раствора с массовой концентрацией НП 100 мг/дм^3 из навески приведена в Приложении Г.

3.4.4 Раствор для градуировки анализатора, массовая концентрация НП 10 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 отбирают 5 см^3 раствора НП с массовой концентрацией 100 мг/дм^3 по 3.4.3, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают.

Раствор устойчив не менее 3 месяцев при хранении в холодильнике в колбе с пришлифованной стеклянной пробкой в условиях, исключающих испарение растворителя.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Флуориметрический метод измерений массовой концентрации НП основан на их экстракции гексаном из пробы воды, при необходимости очистке экстракта, измерении массовой концентрации НП с использованием градуировочной характеристики, заложенной в память анализатора, и вычислении массовой концентрации НП в пробе.

При анализе проб с высоким содержанием мешающих примесей, в частности, неочищенных сточных вод предприятий пищевой, целлюлозно-бумажной, химической промышленности, а также по результатам контроля коэффициента пропускания гексанового экстракта пробы (раздел 9) проводится дополнительная очистка экстракта на хроматографической колонке, заполненной оксидом алюминия по Приложению Б.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

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

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

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

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (20±5)°С;
- атмосферное давление 84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);
- влажность воздуха не более 80% при температуре 25°С;
- напряжение в сети (220 ± 22) В.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: отбор проб, контроль чистоты посуды согласно Приложению В (см. В.4), проверка чистоты гексана, градуировка анализатора жидкости «Флюорат-02».

8.1 Отбор проб

Отбор проб проводят по ГОСТ 31861 и нормативным документам, распространяющимся на отдельные виды вод: ГОСТ Р 56237, ГОСТ 17.1.5.05, ПНД Ф 12.15.1-08.

Измененная редакция. Изменение № 1 от 13.07.2017

Отбор проб воды производят в предварительно подготовленную по Приложению В и высушенную стеклянную посуду. Объем отбираемой пробы приблизительно 100 $см^3$. Попадание пленки нефтепродуктов в отбираемую пробу недопустимо! При отборе проб не следует добиваться точного соответствия объема пробы 100 $см^3$, вариации в пределах от 80 до 150 $см^3$ допустимы.

Пробы хранят в плотно закрытой ёмкости не более 8 часов, при температуре не выше 4°С – не более 4 суток.

8.2 Проверка чистоты гексана

Проверку чистоты гексана проводят с использованием значений сигналов «J0» и «J1», которые были занесены в градуировочную таблицу при градуировке анализатора по 8.3. Используя эти данные, вычисляют минимально определяемое значение массовой концентрации НП в гексане ($С_{мин}$, мг/$дм^3$)

$$C_{мин} = 0,1 \cdot \frac{J_0}{J_1 - J_0} \cdot C_{НП}, \quad (1)$$

где *J0* - измеренное значение фонового сигнала («J0»);

J1 - измеренное значение сигнала градуировочного раствора массовой концентрации НП 10 мг/дм^3 («J1»);

$C_{НП}$ - массовая концентрация НП градуировочного раствора (10 мг/дм^3).

Гексан пригоден для использования во всем диапазоне измерений массовой концентрации НП (раздел 1), если $C_{мин}$ не превышает 0,05 мг/дм^3. При превышении указанного значения нижняя граница диапазона измерений НП в гексане равняется $C_{мин}$ в соответствии с формулой (1).

В результате того, что при анализе проводят экстракцию НП из 100 см^3 пробы в 10 см^3 гексана, происходит десятикратное концентрирование НП, следовательно, минимально определяемая массовая концентрация НП в воде будет в 10 раз меньше, чем $C_{мин}$ – минимально определяемая массовая концентрация НП в гексане.

Гексан пригоден для работы в ограниченном диапазоне, если полученное значение минимально определяемой массовой концентрации НП в воде не превосходит заданного значения (например, 0,5 ПДК). В противном случае гексан необходимо заменить.

Примечание - Порядок работы на анализаторах модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» приведен в приложении Д.

8.3 Градуировка анализатора

Градуировку анализатора осуществляют путем измерений сигналов флуоресценции раствора нефтепродуктов и чистого растворителя - гексана. При градуировке анализатора и всех измерениях в канале возбуждения используют светофильтр № 1, а в канале регистрации - светофильтр № 3.

Входят в меню «Градуировка», устанавливают C0=0 и C1=10,00. При помощи клавиш со стрелками переводят курсор на ячейку со значением параметра «J0», в кюветное отделение помещают кювету с гексаном и регистрируют значение фонового сигнала «J0» нажатием клавиши «Ent». В процессе измерения фонового сигнала проверяют чистоту кюветы, для этого заполняют кювету новой порцией гексана и измеряют сигнал как описано выше. Если по

сравнению с предыдущим значением происходит уменьшение сигнала «J0» более чем на 10 %, процесс повторяют (обычно кювета отмывается за 1 – 2 раза). Затем переводят курсор на ячейку со значением параметра «J1», в кюветное отделение помещают кювету с градуировочным раствором массовой концентрации НП 10 мг/дм^3 и нажимают клавишу «Ent». При этом значения параметров «C2» - «C6» и «J2» - «J6» должны быть равны нулю.

8.4 Проверка приемлемости градуировочной характеристики

Для проверки приемлемости градуировочной характеристики одновременно с приготовлением градуировочных растворов готовят 1 - 2 контрольных раствора массовой концентрации НП 1 - 10 мг/дм^3, для чего отбирают $V_к$, см^3 ($0,5 < V_к < 5$) раствора нефтепродуктов массовой концентрации 100 мг/дм^3 в сухую чистую мерную колбу вместимостью 50 см^3, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают. Массовая концентрация НП в полученных контрольных растворах ($C_к$, мг/дм^3) составляет

$$C_к = \frac{100 \cdot V_к}{50} = 2 \cdot V_к . \qquad (2)$$

Измеряют массовую концентрацию НП в полученных растворах в режиме «Измерение». Градуировочная характеристика признается удовлетворительной, если измеренное значение массовой концентрации НП в контрольных растворах отличается от Ск не более чем на ±10 %. В противном случае градуировку анализатора необходимо повторить.

При ожидаемом значении массовой концентрации НП в экстракте менее 1 мг/дм^3 (анализ чистых проб) проводят дополнительную проверку приемлемости градуировочной характеристики. С этой целью готовят 1 - 2 контрольных раствора массовой концентрации НП 0,05 - 1 мг/дм^3, для чего отбирают $V_к$, см^3 ($0,25 < V_к < 5$) раствора нефтепродуктов массовой концентрации 10 мг/дм^3 в сухую чистую мерную колбу вместимостью 50 см^3, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают. Массовая концентрация НП в полученном контрольном растворе ($C_к$, мг/дм^3) составляет

$$C_к = \frac{10 \cdot V_к}{50} = 0{,}2 \cdot V_к. \quad (3)$$

Измеряют массовую концентрацию НП в полученных растворах в режиме «Измерение». Градуировочную характеристику признают приемлемой, если измеренное значение массовой концентрации НП в контрольных растворах отличается от $C_к$ не более чем на ±35 % в диапазоне от 0,05 до 0,1 мг/дм^3 включительно, ±20 % в диапазоне от 0,1 до 0,5 мг/дм^3 включительно и ±10 % при более высокой концентрации. В противном случае градуировку анализатора повторяют.

Примечание - Гексан, использующийся для приготовления контрольных растворов, должен удовлетворять условию: $C_{мин} < C_к$. Для приготовления растворов более низкой концентрации такой гексан непригоден. В этом случае необходимо взять более чистый гексан, заново приготовить градуировочные и контрольные растворы, произвести градуировку и выполнить процедуру контроля градуировочной характеристики.

9 ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений должны быть выполнены следующие работы: приготовление экстрактов проб и измерение массовой концентрации НП с одновременной регистрацией коэффициента пропускания раствора.

Для получения результата измерений массовой концентрации НП пробу воды анализируют целиком, ***отбор аликвоты не допускается!***

9.1 Анализ проб с низким содержанием мешающих веществ

При анализе проб с низким содержанием мешающих веществ (питьевые воды, в том числе питьевые воды, расфасованные в ёмкости, а также некоторые типы природных и очищенных сточных вод) НП экстрагируют гексаном и измеряют интенсивность флуоресценции полученного экстракта.

Пробу воды переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3. При помощи пипетки отбирают 10 см^3 гексана, ополаскивают им сосуд, в котором находилась проба, и помещают в ту же делительную воронку. Смесь экстрагируют, интенсивно встряхивая 1 -

3 мин, в случае опасности образования при экстракции устойчивой эмульсии аккуратно перемешивают не менее 3 мин. Отстаивают до появления прозрачного верхнего слоя. Водную фазу собирают в мерный цилиндр вместимостью 100 или 250 $см^3$ и точно фиксируют ее объем. Гексановый экстракт переносят в кювету через верхнюю часть делительной воронки и измеряют массовую концентрацию НП в экстракте на анализаторе жидкости «Флюорат-02» в режиме «Измерение». Одновременно фиксируют коэффициент пропускания раствора «Т», который наряду с измеренным значением массовой концентрации выводится на дисплей анализатора.

Если массовая концентрация НП в экстракте больше 10 $мг/дм^3$ или коэффициент пропускания экстракта менее 70 %, то экстракт разбавляют. Для этого в сухую мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ отбирают 0,5 - 5 $см^3$ экстракта и доводят до метки гексаном. Измеряют массовую концентрацию НП в полученном растворе в режиме «Измерение». Если показание анализатора в режиме «Измерение» оказывается менее 10 $мг/дм^3$, то контролируют пропускание раствора как описано выше.

Если в результате разбавления не удается добиться повышения коэффициента пропускания до значений, больших 70 %, такие пробы анализируют согласно 9.2 или 9.3.

Примечания

1. Допускается использование значений, полученных без разбавления экстракта в диапазоне 10 - 50 $мг/дм^3$, если при помощи 2 - 3 контрольных растворов с массовой концентрацией НП от 10 до 50 $мг/дм^3$ установлено, что отклонение измеренного значения массовой концентрации в контрольной смеси отличается от заданного не более чем на ± 10 %.

2. При анализе некоторых проб возможно плохое расслоение после экстракции. В этом случае дожидаются отделения 3 - 4 $см^3$ верхнего слоя, переносят его в кювету и измеряют массовую концентрацию НП как описано выше.

9.2 Анализ природных и сточных вод с высоким содержанием мешающих полярных веществ

При анализе природных и сточных вод с высоким содержани ем мешающих полярных веществ НП экстрагируют гексаном, предварительно добавив к пробе раствор щёлочи, экстракт нейтрализу-

ют раствором соляной кислоты и измеряют интенсивность флуоресценции очищенного таким образом экстракта.

При проведении анализа этим способом обязательно готовят холостую пробу, для чего в делительную воронку помещают 20 $см^3$ раствора гидроксида натрия по 3.4.1, проводят экстракцию 10 $см^3$ гексана как описано в 9.1. Нижний водный слой отбрасывают, к экстракту, оставшемуся в делительной воронке, добавляют 10 $см^3$ раствора соляной кислоты по 3.4.2, встряхивают в течение 1 мин и после разделения слоев проводят измерение массовой концентрации НП в верхнем гексановом слое.

Анализируемую пробу помещают в делительную воронку, прибавляют 20 $см^3$ раствора гидроксида натрия по 3.4.1, проводят экстракцию 10 $см^3$ гексана как описано в 9.1. Нижний водный слой собирают в мерный цилиндр вместимостью 100 или 250 $см^3$ и точно фиксируют его объем, вычитая объём добавленного раствора гидроксида натрия (20 $см^3$). К экстракту, оставшемуся в делительной воронке, добавляют 10 $см^3$ раствора соляной кислоты по 3.4.2, встряхивают в течение 1 мин и после разделения слоев измеряют массовую концентрацию НП в верхнем гексановом слое. При необходимости очищенный экстракт разбавляют гексаном (см. 9.1).

Массовая концентрация НП в экстракте холостой пробы должна составлять не более 50 % от значения массовой концентрации НП в экстракте анализируемой пробы воды с учетом его разбавления по 9.1.

Если в результате разбавления не удается добиться повышения коэффициента пропускания до значений, больших 70%, экстракт подвергают дополнительной очистке на хроматографической колонке, заполненной оксидом алюминия, согласно 9.3.

9.3 Анализ неочищенных сточных вод, а также вод с очень высоким содержанием мешающих примесей

При анализе проб с очень высоким содержанием мешающих примесей, в частности, неочищенных сточных вод предприятий пищевой, целлюлозно-бумажной, химической промышленности, а также по результатам контроля коэффициента пропускания гексанового экстракта пробы (см. 9.1, 9.2) проводится дополнительная очист-

ка экстракта на хроматографической колонке, заполненной оксидом алюминия.

Порядок подготовки хроматографической колонки, контроля условий элюирования нефтепродуктов и методика очистки гексанового экстракта пробы приведены в Приложении Б.

В хроматографическую колонку, подготовленную согласно Приложению Б, при помощи градуированной пипетки вносят порцию экстракта, полученного по 9.1 или 9.2 методики (для проб, образующих при экстракции устойчивую эмульсию 0,5 - 2 $см^3$, для остальных проб 5 $см^3$).

После прохождения пробы через слой сорбента колонку промывают 20-25 $см^3$ гексана. Элюат собирают в мерный цилиндр с притертой стеклянной пробкой так, чтобы его общий объем на выходе из колонки составлял 25 $см^3$. После тщательного перемешивания элюата измеряют массовую концентрацию НП в режиме «Измерение». По окончании измерения фиксируют пропускание раствора.

Если измеренное значение оказывается выше 10 $мг/дм^3$ или же значение коэффициента пропускания раствора меньше, чем 70 %, то раствор разбавляют, для чего в сухую мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ отбирают 2 - 5 $см^3$ элюата и доводят до метки гексаном. Измеряют массовую концентрацию НП в полученном растворе в режиме «Измерение».

Одновременно анализируют холостую пробу. В том случае, если гексановый экстракт обрабатывали растворами соляной кислоты и гидроксида натрия, через колонку пропускают экстракт холостой пробы в объеме, равном объему очищаемого экстракта пробы. Если экстракт не обрабатывали растворами кислоты и щелочи, то через колонку пропускают такой же объем гексана, как при экстракции НП из пробы.

Массовая концентрация НП в экстракте холостой пробы должна составлять не более 50 % от значения массовой концентрации НП в экстракте анализируемой пробы воды с учетом его разбавления.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

При проведении анализа по 9.1 массовую концентрацию НП в пробе воды (X, мг/дм^3) вычисляют по формуле

$$X = \frac{C_{изм} \cdot V_г \cdot K_1}{V_{пр}}, \quad (4)$$

где $C_{изм}$ - массовая концентрация НП в гексановом экстракте пробы, мг/дм^3;

$V_г$ - объем гексана, взятый для экстракции, см^3 (10 см^3);

$V_{пр}$ - объем пробы, см^3;

K_1 - коэффициент разбавления экстракта (соотношение объемов мерной колбы и аликвоты экстракта). Если экстракт не разбавляют, то $K_1 = 1$.

При проведении анализа по 9.2 массовую концентрацию НП в пробе воды (X, мг/дм^3) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(C_{изм} \cdot K_1 - C_{хол}) \cdot V_г}{V_{пр}}, \quad (5)$$

где $C_{хол}$ – массовая концентрация НП в гексановом экстракте холостой пробы, мг/дм^3.

Остальные обозначения аналогичны приведенным для формулы (4).

При проведении анализа по 9.3 массовую концентрацию НП в пробе воды (X, мг/дм^3) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(C_{изм} \cdot K_1 - C_{хол}) \cdot V_г \cdot K_2}{V_{пр} \cdot \eta} \quad (6)$$

где η - коэффициент извлечения НП по Б.2.3;

K_2 - коэффициент разбавления экстракта при очистке, равный соотношению объемов полученного элюата (25 см^3) и исходной аликвоты экстракта, взятой для очистки.

Остальные обозначения аналогичны приведенным для формулы (4).

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в полном формате представляют в виде: $X \pm U$, мг/дм^3,

где X - результат измерений, полученный в соответствии с разделом 10, мг/дм^3;

U - значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2), мг/дм^3, рассчитываемое по формуле

$$U = 0{,}01 \cdot U_{отн} \cdot X. \quad (7)$$

Значения $U_{отн}$ приведены в таблице 1.

Примеры записи числовых значений:

(0,009 ± 0,005) мг/дм^3; (0,08 ± 0,03) мг/дм^3;

(0,65 ± 0,16) мг/дм^3; (3,5 ± 0,9) мг/дм^3;

(25 ± 6) мг/дм^3.

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений предусматривает:

- контроль стабильности градуировочной характеристики;
- контроль точности измерений;
- контроль стабильности результатов измерений.

Периодичность контроля устанавливает лаборатория, применяющая методику.

12.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят после смены стандартных образцов и реактивов, но не реже одного раза в месяц. Контрольные растворы готовят согласно 8.4.

Измеряют массовую концентрацию НП в контрольных растворах в режиме «Измерение» с использованием градуировочной характеристики, заложенной в память анализатора. Градуировочная характеристика признается стабильной, если измеренное значение массовой концентрации НП в контрольных растворах отличается от $C_к$ не более чем на ±35 % в диапазоне от 0,05 до 0,1 мг/дм^3 включительно, ±20 % в диапазоне от 0,1 до 0,5 мг/дм^3 включительно и +10 % при более высокой концентрации.

Если расхождения превышают указанные значения, то устанавливают и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, в случае необходимости градуировку анализатора проводят заново.

12.3 Контроль точности измерений

Периодичность контроля точности измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории. Внеочередной контроль точности измерений проводят после длительных перерывах в работе, после смены реактивов, а также при возникновении сомнений в достоверности получаемых результатов.

Контрольные образцы готовят путем внесения материала стандартного образца (или определенного объема для жидких образцов) в дистиллированную воду. Объем подготовленного контрольного образца должен быть 100 $см^3$.

Анализируют приготовленный контрольный образец в точном соответствии с 9.1 (время интенсивного встряхивания при экстракции 1-3 мин).

Примечания

1 . Допускается приготовление контрольного образца непосредственно в делительной воронке. В этом случае необходимо контролировать (визуально) полноту растворения твердой матрицы, особенно тщательно следя за тем, чтобы твердые частицы не остались в сужении крана делительной воронки.

2. При анализе проб с высоким и очень высоким содержанием мешающих примесей по 9.2, 9.3 приготовленный контрольный образец следует проводить через все стадии анализа, что и пробу.

В зависимости от типа используемого стандартного образца значение массовой концентрации НП в контрольном образце рассчитывают по формулам (8) или (9) или в соответствии с инструкцией по применению стандартного образца.

$$C_0 = \frac{1000 \cdot m_{am}}{V_{контр}}, \qquad (8)$$

где C_0 - значение массовой концентрации НП в контрольном образце (по процедуре приготовления), $мг/дм^3$;

$m_{ат}$ - аттестованное значение метрологической характеристики стандартного образца (массы нефтепродуктов в твердой матрице), мг;

$V_{контр}$ - объем контрольного образца, см^3 (100);

1000 - коэффициент согласования единиц объема.

$$C_0 = \frac{1000 \cdot C_{ат} \cdot V_{СО}}{V_{контр}}, \quad (9)$$

где $C_{ат}$ - аттестованное значение метрологической характеристики стандартного образца (массовой концентрации НП), мг/см^3;

$V_{СО}$ - объем стандартного образца состава раствора НП в водорастворимой матрице, использованный для приготовления контрольного образца, см^3;

Остальные обозначения - см. формулу (8).

При работе со стандартными образцами, содержащими 0,005 и 0,05 мг НП, предварительно определяют содержание НП в дистиллированной воде, предназначенной для приготовления контрольного образца согласно 9.1. Массовая концентрация НП в ней не должна превышать 20 % от ожидаемой в контрольном образце. Если содержание НП превышает указанное значение, воду очищают, экстрагируя примеси нефтепродуктов гексаном (не менее двух раз порциями по 50 см^3 на 1 дм^3 воды), после чего применяют для приготовления контрольного образца. Результат, не превышающий 20 % от ожидаемого в контрольном образце, используют в расчетной формуле (5) в качестве значения холостой пробы.

При наличии образца для проведения «холостого» опыта его готовят и анализируют аналогично контрольному образцу. Полученный результат используют в расчетной формуле (5) в качестве значения холостой пробы.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется неравенство:

$$|X_к - C_0| \le 0{,}01 \cdot C_0 \cdot K_0, \quad (10)$$

где C_0 - значение массовой концентрации НП в контрольном образце (по процедуре приготовления), мг/дм^3.

K_0 - норматив контроля точности измерений, %.

Норматив K_o принимают равным $0,84 \cdot U_{отн}$, где $U_{отн}$ - относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата $k = 2$, приведенная в таблице 1.

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

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

Подраздел 12.3 (Измененная редакция. Изменение № 1 от 13.07.2017)

13 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 12.1.019-2009	Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
ГОСТ 31861-2012	Вода. Общие требования к отбору проб
Измененная редакция. Изменение № 1 от 13.07.2017	
ГОСТ Р 56237-2014	Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах
Измененная редакция. Изменение № 1 от 13.07.2017	
ГОСТ Р 53228-2008	Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания
ГОСТ 12.0.004-90	Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.
ГОСТ 12.1.004-91	Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования
ГОСТ 12.1.005-88	Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
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 3118-77	Реактивы. Кислота соляная. Технические условия
ГОСТ 4166-76	Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4328-77	Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 5556-81	Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 9147-80	Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
ГОСТ 25336-82	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 19908-90	Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия
ГОСТ 29169 - 91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки мерные с одной отметкой
ГОСТ 29227 - 91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Исключено. Изменение № 1 от 13.07.2017

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ЭКСТРАКТА ПРОБЫ НА КОЛОНКЕ С ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

Б.1 Оборудование и реактивы

Для хроматографической очистки гексанового экстракта нефтепродуктов необходимы следующие дополнительные реагенты и оборудование:

Колонка хроматографическая стеклянная (внутренний диаметр 10 мм, длина 20 см)

Муфельная печь или электропечь сопротивления, обеспечивающая поддержание температурного режима от 150 °С до 600 °С

Измененная редакция. Изменение № 1 от 13.07.2017

Натрий сернокислый безводный, х.ч.	ГОСТ 4166
Кальций хлористый обезвоженный (осушитель для эксикатора), ч.	ТУ 6-09-4711-81
Оксид алюминия для хроматографии, фракция 50 - 150 мкм например производства фирмы «Флука», кат. номер 06300)	ТУ 6-09-3916-75
Вата медицинская гигроскопическая	ГОСТ 5556
Фарфоровая чашка	ГОСТ 9147
или кварцевая чашка	ГОСТ 19908
Эксикатор	ГОСТ 25336

Б.2 Подготовительные операции

Б.2.1 Подготовка оксида алюминия

Оксид алюминия прокаливают в фарфоровой или кварцевой чашке в муфельной печи при 500 °С -600 °С в течение 4 часов. Охлаждают в печи до температуры 150 °С -200 °С, помещают в эксикатор с осушителем и охлаждают до комнатной температуры. Ок-

сид алюминия быстро переносят в предварительно взвешенный стеклянный сосуд с пришлифованной пробкой, взвешивают и добавляют дистиллированную воду в количестве 4 % от массы оксида. Сосуд закрывают стеклянной пробкой, тщательно перемешивают содержимое интенсивным встряхиванием и выдерживают перед употреблением в течение суток.

Срок хранения в эксикаторе, заполненном осушителем, в посуде с пришлифованной пробкой 1 месяц.

Б.2.2 Заполнение хроматографической колонки

Непосредственно перед выполнением анализа готовят стеклянную хроматографическую колонку.

При заполнении колонки используют воронку для того, чтобы оксид алюминия не попал на шлиф. По этой же причине уровень гексана всегда должен быть ниже шлифа. При заполнении и в процессе работы с колонкой не допускают осушения сорбента, для чего поддерживают над оксидом алюминия слой растворителя.

Приготовленную колонку используют однократно.

В носик колонки помещают небольшое количество ваты, промывают ее небольшим количеством гексана. В чистом стаканчике взвешивают 2 г оксида алюминия, подготовленного по Б.2.1, приливают к нему 10 $см^3$ гексана, перемешивают до получения однородной суспензии и в несколько приемов переносят в колонку, при необходимости добавляя в стаканчик новые порции гексана.

Когда оксид алюминия осядет, в колонку добавляют 0,5 г безводного сернокислого натрия.

После заполнения колонку с оксидом алюминия промывают 15 $см^3$ гексана. Последние порции гексана (3-4 $см^3$) собирают в кювету и измеряют массовую концентрацию нефтепродуктов. Содержание НП в элюате должно быть не более 0,1 $мг/дм^3$. В противном случае промывку колонки продолжают до достижения вышеуказанного результата.

Подготовленную колонку закрывают пробкой для сохранения уровня гексана.

Б.2.3 Контроль условий элюирования НП

В стеклянный стаканчик вместимостью 50 $см^3$ помещают 1 $см^3$

раствора НП в гексане с массовой концентрацией 100 мг/дм^3 (см.3.4.3) и 4 см^3 гексана. Перемешивают и количественно переносят в хроматографическую колонку (см.Б.2.2), собирая элюат в мерный цилиндр вместимостью 25 см^3 с пришлифованной стеклянной пробкой. Стаканчик промывают небольшими порциями гексана, помещая каждую порцию в хроматографическую колонку. Общий объем элюата должен составлять 25 см^3. Расчётное значение массовой концентрации НП в элюате ($C_к$) составляет 4 мг/дм^3.

После тщательного перемешивания определяют массовую концентрацию НП в режиме «Измерение» и вычисляют коэффициент извлечения НП после прохождения через колонку:

$$\eta = \frac{X_к}{C_к}, \qquad (А.1)$$

где η - коэффициент извлечения НП;

$X_к$ - массовая концентрация НП в гексановом растворе, измеренная на анализаторе, мг/дм^3;

$C_к$ - расчетное значение массовой концентрации НП в элюате (4 мг/дм^3).

Процедуру контроля проводят не менее двух раз, каждый раз заново подготавливая колонку. Сорбент пригоден к использованию, если оба результата находятся в диапазоне от 0,75 до 1,05. В противном случае оксид алюминия готовят по Б.2.1 заново, увеличивая количество добавляемой дистиллированной воды (например, 5 % от массы оксида), с последующим контролем условий элюирования, как описано выше.

Среднее арифметическое полученных значений коэффициента извлечения используют при обработке результатов измерений по формуле (6) при условии, что расхождение полученных значений не превышает 0,1. В противном случае находят и устраняют причины нестабильности и заново определяют коэффициент извлечения.

Контроль условий элюирования НП в гексане проводят перед использованием каждой новой партии сорбента.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(рекомендуемое)
ПОДГОТОВКА ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДЫ

При измерении массовой НП необходимо особенно тщательно соблюдать чистоту химической посуды, руководствуясь следующими правилами:

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

В.2 КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ мыть кюветы кислотой. Для мытья кювет рекомендуется использовать ацетон и гексан.

В.3 Посуду предварительно отмывают водопроводной водой, затем в нее наливают приблизительно на 1/2 объема кислоту (см.В.1) и тщательно обмывают ею всю внутреннюю поверхность, а затем выливают в специальный сосуд. Пипетки при помощи груши несколько раз заполняют кислотой выше метки, затем тщательно промывают водопроводной, а затем дистиллированной водой (не менее 3 раз), высушивают и промывают не менее 2 -3 раз гексаном.

В.4 Перед использованием всю посуду проверяют на чистоту, для чего ее промывают гексаном, сливают его в кювету и при отсутствии в памяти прибора градуировочной характеристики измеряют «J0» в режиме «Градуировка». Полученное значение не должно отличаться от значения «J0», полученного при проверке чистоты гексана (см.8.2) более чем на 10 %. При наличии в памяти прибора градуировочной характеристики по 8.3, после последней промывки измеряют остаточную массовую концентрацию НП в гексане в режиме «Измерение». Если концентрация близка к нулю (не более 0,05 мг/дм^3), посуда пригодна к использованию. В противном случае промывку гексаном следует продолжить.

В.5 Для каждого раствора необходимо использовать свою пипетку. Раствор из колбы наливают в стаканчик и из него набирают в пипетку. **ЗАПРЕЩАЕТСЯ** погружать пипетку во весь объем раствора во избежание загрязнения.

В.6 Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения НП.

В.7 **КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ** смазывать шлифы и краны делительной воронки всеми видами смазок. Если смазка присутствует, то ее обязательно удаляют. Для этого ее сначала снимают механически фильтровальной бумагой, затем носик воронки и кран замачивают на несколько часов в хлороформе. После этого воронку моют водой и серной кислотой, тщательно прополаскивают водой и обрабатывают органическим растворителем, например, ацетоном, четыреххлористым углеродом, хлороформом и т.п.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(обязательное)
ПРИГОТОВЛЕНИЕ ИСХОДНОГО ГРАДУИРОВОЧНОГО РАСТВОРА НЕФТЕПРОДУКТА, СОСТАВЛЯЮЩЕГО ОСНОВУ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРОБЫ

Высушенную мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 см^3 взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,2 мг и при помощи пипетки с оттянутым концом вводят приблизительно 100 мг (0,10 - 0,12 см^3) НП и снова взвешивают. Содержимое колбы разбавляют до метки гексаном и перемешивают. Массовую концентрацию НП в полученном растворе (С, мг/см^3) вычисляют по формуле

$$C = 1000 \cdot (M_1 - M_0)/V_0, \qquad (В.1)$$

где M_0 - исходная масса мерной колбы, г;

M_1 - масса мерной колбы с навеской, г;

V_0 - объем мерной колбы (100 см^3).

После приготовления исходного градуировочного раствора приготавливают раствор с массовой концентрацией НП в гексане 100 мг/дм^3. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают пипеткой необходимый объем (V_1, см^3) исходного градуировочного раствора, содержащий 5 мг НП, разбавляют до метки гексаном и тщательно перемешивают. Значение V_1 вычисляют по формуле

$$V_1 = 5/C. \qquad (В.2)$$

Растворы устойчивы не менее 3 месяцев при хранении в колбе с пришлифованной пробкой в условиях, исключающих испарение растворителя.

Примечание - Если НП содержит полярную фракцию, то перед приготовлением исходного градуировочного раствора рекомендуется пропустить его через колонку, заполненную оксидом алюминия, подготовленным согласно Б.2.1.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д
(рекомендуемое)
ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРОВ МОДИФИКАЦИЙ «ФЛЮОРАТ-02-1» И «ФЛЮОРАТ-02-3»

Д.1 Проверка чистоты гексана

Устанавливают в кюветное отделение кювету с гексаном и нажимают клавишу «Ф». Записывают в журнал полученное значение ($Ф_{гекс}$). Помещают в кюветное отделение кювету с раствором НП массовой концентрации $С_{нп}$ = 10 мг/дм^3 в гексане и нажимают клавишу «Ф». Записывают полученное значение ($Ф_{нп}$) в журнал. Минимально определяемую массовую концентрацию НП в гексане ($С_{мин}$, мг/дм^3) рассчитывают по формуле (1), где J0= $Ф_{гекс}$, J1= $Ф_{нп}$.

Если значение градуировочного множителя «А» известно, то минимально определяемую массовую концентрации ю НП в гексане можно вычислить при помощи соотношения:

$$C = 0{,}1 \cdot Ф_{гекс} \cdot A. \qquad (Г.1)$$

Д.2 Градуировка анализатора и измерение проб

Настройку режима «Фон» производят при помощи растворителя. Для этого помещают в кюветное отделение кювету с гексаном и нажимают клавишу «Ф». Для градуировки анализатора используют раствор НП с массовой концентрацией 10 мг/дм^3. Устанавливают значение параметра С = 10,00. В кюветное отделение помещают кювету с градуировочным раствором (массовая концентрация НП равна 10 мг/дм^3) и нажимают клавишу «Г». При этом на табло высвечивается значение градуировочного множителя «А».

Массовую концентрацию НП в образцах для проверки приемлемости градуировочной характеристики и экстрактах проб измеряют, помещая кювету с соответствующим образцом в кюветное отделение анализатора и нажимая клавишу «И». Измеренное значение высвечивается на табло. Пропускание образца фиксируют, нажимая клавишу «Т».

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

FEDERAL STATE
UNITARY ENTERPRISE
"D.I.MENDELEYEV INSTITUTE
FOR METROLOGY"
(VNIIM)

19, Moskovsky pr.,
St. Petersburg,
190005, Russia

Fax: 7 (812) 713-01-14
Phone: 7 (812) 251-76-01
e-mail: info@vniim.ru
http://www.vniim.ru

ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ
им.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА"

190005, Россия,
г. Санкт-Петербург
Московский пр., 19

Факс: 7 (812) 713-01-14
Телефон: 7 (812) 251-76-01
e-mail: info@vniim.ru
http://www.vniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE

об аттестации методики (метода) измерений

№ 303/242-(01.00250-2008)-2012

Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом, разработанная ООО «Люмэкс-маркетинг» (199178, Российская Федерация, город Санкт-Петербург, Малый проспект Васильевского острова, дом 58, литер «А») и регламентированная в документе М 01-05-2012 «Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флоорат-02» (Санкт-Петербург, 2012 г., 25 стр., проект ПНД Ф 14.1:2:4.128, редакция 2012 г.), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований, проведенных при разработке методики, а также теоретических исследований.

В результате аттестации методики установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства 07.08.2012

Директор ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» Н.И. Жанов

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Таблица 1 — Метрологические характеристики

Диапазон измерений массовой концентрации нефтепродуктов, мг/дм^3	Относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата k=2*, $U_{отн}$**, %***
От 0,005 до 0,010 включительно	50
Свыше 0,010 до 0,50 включительно	35
Свыше 0,50 до 50 включительно	25

Примечания:

*** Соответствует характеристике погрешности измерений - доверительным границам относительной суммарной погрешности измерений для доверительной вероятности P = 0,95.*

*** Установлено на основе совокупности данных, полученных для 290 проб в период с 1996 по 2012 гг.. При оценивании неопределенности учитывалось смещение относительно референтной методики измерений (ПНД Ф 14.1:2:4.5-95) реализующей ИК спектрометрический метод с градуировкой по растворам трехкомпонентной смеси (37,5 % изооктана : 37,5 % гексадекана : 25 % бензола) в углероде четыреххлористом.*

**** Бюджет неопределённости измерений приведен в приложении 1 к свидетельству.*

Нормативы

Таблица 2

Наименование операции	№ пункта в методике измерений	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив
Проверка чистоты гексана	8.2	Массовая концентрация нефтепродуктов в гексане	$C_{мин}$=0,05 мгдм^3
Проверка чистоты кюветы	8.3	Модуль разности сигналов флуоресценции для двух порций чистого гексана, отнесенный к среднему арифметическому значению	10 %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	8.4	Модуль относительного отклонения найденного по градуировочной характеристике значения массовой концентрации нефтепродуктов (НП) в контрольном растворе от значения, приписанного этому раствору: - для диапазона 0,05-0,10 мгдм^3 - для диапазона 0,10-0,50 мгдм^3 - для диапазона 0,50-10 мгдм^3	 35 % 20 % 10 %
Контроль стабильности градуировочной характеристики (ГХ)	12.2	Модуль относительного отклонения найденного по градуировочной характеристике значения массовой концентрации нефтепродуктов (НП) в контрольном растворе от значения, находящегося в памяти прибора: - для диапазона 0,05-0,10 мгдм^3 - для диапазона 0,10-0,50 мгдм^3 - для диапазона 0,50-10 мгдм^3	 35 % 20 % 10 %
Контроль точности измерений	12.3	Модуль отклонения результата измерения массовой концентрации нефтепродуктов в контрольном образце от заданного значения	см.формулу (7) М 01-05-2012
Контроль условий элюирования	Е.2.3	• Отношение измеренного значения массовой концентрации НП в элюате к расчетному значению (4 мг/дм^3) • Модуль разности значений коэффициентов извлечения, полученных на разных хроматографических колонках	$0,75 \le \eta_{ф.э} \le 1,05$ $\lvert\eta_1 - \eta_2\rvert \le 0,1$

Руководитель НИО государственных эталонов в области физико-химических измерений Л.А. Конопелько

Ведущий инженер И.Ю. Ткаченко

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству об аттестации № 303/242 - (01.00250-2008) - 2012 от 07.08.2012

(на пяти листах), лист 1

Бюджет неопределенности измерений

Расчет расширенной неопределённости измерений проводился в соответствии с Руководством ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях», СПб 2002 г. (второе издание).

Полное уравнение измерений (1) сформировано на основе приведенных в методике формул для вычисления массовой концентрации нефтепродуктов (НП) в пробах природных, питьевых и сточных вод (раздел 10)

$$X = \frac{(C_{изм} \cdot K_1 - C_{хол}) \cdot V_г \cdot K_2}{V_{пр} \cdot \eta} \cdot f_{НП} \cdot f_A \qquad (1)$$

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

$C_{изм}$ - массовая концентрация НП в гексановом экстракте пробы, мг/дм^3;

$C_{хол}$ - массовая концентрация НП в гексановом экстракте холостой пробы, мг/дм^3 (см. 9.2 М 01-05-2007);

$V_г$ - объем гексана, взятый для экстракции, см^3, равный 10 см^3;

η - коэффициент извлечения НП по п.Б.2.3 М 01-05-2007;

K_1 - коэффициент разбавления экстракта (соотношение объемов цилиндра и аликвоты экстракта (см. 9.3 М 01-05-2007), если экстракт не разбавляли K_1=1);

K_2 - коэффициент разбавления экстракта при очистке, равный соотношению объемов полученного элюата (25 см^3) и исходной аликвоты экстракта, взятой для очистки;

$V_{пр}$ - объем пробы, см^3;

$f_{НП}$ - фактор, обусловленный возможной неадекватностью определяемого нефтепродукта, нефтепродукту, выбранному в качестве градуировочного вещества - маслу турбинному Т$_{22}$;

f_A - фактор, обусловленный стандартным отклонением повторяемости в условиях промежуточной прецизионности.

Выражение (1) учитывает наибольшее количество факторов, влияющих на результат измерения, в том числе дополнительные (по отношению к приведенным в методике формулам) факторы $f_{НП}$ и f_A.

Относительная стандартная неопределённость конечного результата вычисляется исходя из квадратичной суммы относительных стандартных неопределённостей входных величин в полном уравнении измерений (с учётом коэффициентов чувствительности для первой составляющей) по формуле (2)

$$u_c^o = \sqrt{\left[u_в^2\right] + u_A^2} = \sqrt{\left[u_{()}^2 + u_{r_г}^2 + u_{K_2}^2 + u_{r_{пр}}^2 + u_\eta^2 + u_{НП}^2\right] + S_r^2} \qquad (2)$$

где $u_в$ - относительная стандартная неопределенность (в %), оцениваемая по типу В,

u_A - относительная стандартная неопределенность (в %), оцениваемая по типу А, обусловлена разбросом результатов измерений массовой концентрации в промежуточной прецизионности.

Связь между $u_{()}$ и относительными стандартными неопределённостями величин в круглой скобке в формуле (1) выражается формулой

$$u_{()} = \sqrt{\left[u_{r_{изм}}^2 + u_{r_{хол}}^2\right] \frac{(C_{изм} \cdot K_1)^2}{(C_{изм} \cdot K_1 - C_{хол})^2} + u_{r_{хол}}^2 \frac{(C_{хол})^2}{(C_{изм} \cdot K_1 - C_{хол})^2}} \qquad (3)$$

При соблюдении условий:

$u_{C_{изм}}$ существенно превышает u_{K_1};

$C_{хол} \le 0{,}5 \cdot C_{изм}$ (см. 9.2 М 01-05-2007);

$u_{C_{изм}}$ =17,5 %, $u_{C_{изм}}$ = 17,5 % (наибольшие возможные значения по 8.4. М 01-05-2012);

K=5 (см. 9.2 М 01-05-2012);

Принимаем $u_{C_j} = 1{,}1 \cdot u_{C_{изм}}$ (4).

Остальные составляющие формулы (2), оцениваемые по типу В, представляют собой: стандартную неопределенность измерения объема экстракта пробы u_{V_3} (в %); стандартную неопределенность, обусловленную повторным разбавлением элюата u_{K_2} (в %); стандартную неопределенность измерения объема пробы воды, взятой для анализа $u_{V_{пр}}$ (в %); стандартную неопределенность, обусловленную очисткой экстракта на оксиде алюминия u_{η} (в %); суммарную стандартную неопределенность, фактора, обусловливающего возможную неадекватность определяемого НП градуировочному веществу - маслу турбинному $Т_{22}$ (дефиниционная составляющая) $u_{НП}$ (в %).

Стандартная неопределенность измерений массовой концентрации НП на анализаторе жидкости «Флюорат-02» $u_{C_{изм}}$ (в %) обусловлена процедурой приготовления раствора для градуировки с массовой концентрацией НП $X_{гр}$, и неидеальной аппроксимацией градуировочной характеристики

$$u_{C_{изм}} = \sqrt{u^2_{X_{гр}} + u^2_{апр}} \qquad (5)$$

Приготовление раствора для градуировки с массовой концентрацией НП $X_{гр}$, (мг/дм^3) описывается выражением

$$X_{гр} = \frac{X_{ГСО} \cdot V_{ГСО} \cdot V_{100}}{V_1 \cdot V_2}, \qquad (6)$$

где $X_{ГСО}$ – массовая концентрация НП (масла турбинного $Т_{22}$) в стандартном образце ГСО 7950-2001, равная 1 г/дм^3;

$V_{ГСО}$ – объем стандартного образца, взятый для приготовления раствора НП в гексане с массовой концентрацией 100 мг/дм^3, см^3;

V_1 – объем приготавливаемого раствора НП в гексане с массовой концентрацией 100 мг/дм^3, см^3;

V_{100} – объем раствора НП в гексане с массовой концентрацией 100 мг/дм^3, взятый для приготовления раствора для градуировки анализатора, см^3;

V_2 – объем раствора для градуировки с массовой концентрацией НП 10 мг/дм^3, см^3

Относительная суммарная стандартная неопределенность приписанного значения массовой концентрации НП ($u_{X_{гр}}$) в растворе для градуировки, выраженная в процентах, вычислялась по формуле

$$u_{X_{гр}} = \sqrt{u^2_{ГСО} + u^2_{V_{ГСО}} + u^2_{V_1} + u^2_{V_{100}} + u^2_{V_2}}, \qquad (7)$$

Относительные стандартные неопределённости в (7) вычислялись по формулам:

$u_{ГСО} = \frac{\delta_{ГСО}}{2}$ (8), $u_{V_{ГСО}} = \frac{\Delta(V_n)}{\sqrt{6} \cdot V_{ГСО}} \cdot 100$ (9), $u_{V_1} = \frac{\Delta(V_1)}{\sqrt{6} \cdot V_1} \cdot 100$ (10),

$u_{V_{100}} = \frac{\Delta(V_n)}{\sqrt{6} \cdot V_{100}} \cdot 100$ (11), $u_{V_2} = \frac{\Delta(V_2)}{\sqrt{6} \cdot V_2} \cdot 100$ (12)

Вычисления проводились для следующих значений величин в формулах (8)-(12): $\delta_{ГСО}$=3 %, $V_{ГСО}$=5 см^3, $\Delta(V_n)$=0,05 см^3, V_1=50 см^3, $\Delta(V_1)$=0,12 см^3, V_{100}=5 см^3, $\Delta(V_n)$=0,05 см^3, V_2=50 см^3, $\Delta(V_2)$=0,12 см^3.

Вычисление $u_{опр}$ проводилось исходя из норматива приемлемости градуировочной характеристики указанного в пункте 8.4 методики

$$u_{опр} = \frac{C_к - C_к^{изм}}{C_к} / 2, \quad (13)$$

Относительная стандартная неопределенность объема экстракта пробы (u_{V_2}), формируется за счет применяемой мерной посуды (пипетки) и вычисляется по формуле

$$u_{V_2} = \frac{\Delta_{V_2}}{\sqrt{6} \cdot V_2} \cdot 100. \quad (14)$$

Вычисление проводилось для следующих значений: V=10 см^3, Δ_V=0,1 см^3.

Относительная стандартная неопределенность, обусловленная повторным разбавлением элюата (u_{K_2} в %)

$$u_{K_2} = \sqrt{u_{доб}^2 + u_к^2} \quad (15)$$

где $u_{доб} = \frac{\Delta(V_n)}{\sqrt{3} \cdot V_{доб}} \cdot 100$ (16),

$u_к = \frac{\Delta(V_к)}{\sqrt{6} \cdot V_к} \cdot 100$ (17).

Вычисления проводились для следующих значений величин в формулах (16) и (17): $V_{доб}$=2 см^3, $\Delta(V_n)$=0,01 см^3, $\Delta(V_к)$=0,08 см^3, $V_к$=25 см^3.

Относительная стандартная неопределенность объема пробы ($u_{V_{пр}}$), так же формируется за счет применяемой мерного цилиндра и вычисляется по формуле

$$u_{V_{пр}} = \frac{\Delta_{V_{ц}}}{\sqrt{6} \cdot V_{пр}} \cdot 100. \quad (18)$$

Вычисление проводилось для следующего значения: V=100 см^3, $\Delta_{V_ц}$=1 см^3.

Относительная стандартная неопределенность, обусловленная очисткой экстракта на оксиде алюминия (u_η)

$$u_\eta = \frac{S_{ок}}{\sqrt{m}} \quad (19)$$

рассчитывалась, на основе оценки стандартного отклонения, относительных отклонений измеренных значений массовой концентрации НП в очищенном экстракте (элюате) от заданных значений.

При m=6 и η = 0,8 было получено $S_{ок}$=5,7 %.

Для оценивания относительной суммарной стандартной неопределенности, обусловленной возможной неадекватностью типа нефтепродукта градуировочному веществу, были использованы данные по расхождению результатов, полученных методом ИК-спектроскопии и флуориметрическим методом в ряде лабораторий, использующих оба метода для общего массива из 290 проб. Расчет суммарной стандартной неопределенности ($u_{НП}$, %), выраженной в процентах, проведен по близким к расчетным робастным значениям, по формуле

$$u_{НП} = \sqrt{|H15|^2 + 1{,}5S^2_{H15}} \qquad (20)$$

для среднего $H15$, равного 10,3 %, и стандартного отклонения S_{H15}, равного 1,9. Данные приведены в отчете о метрологической аттестации методики измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (М 01-05-97, СПб, 1997).

u_A оценены на основании стандартных отклонений повторяемости, установленных при аттестации методики измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (М 01-05-97). Значения стандартных отклонений повторяемости, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений массовой концентрации НП, мг/дм^3	Относительное стандартное отклонение повторяемости S_r, %
От 0,005 до 0,010 включ.	11,3
Св. 0,010 до 0,50 включ.	9,6
Св. 0,50 до 50 включ.	4,6

В связи с тем, что согласно методике анализируют одну пробу, относительная стандартная неопределенность типа u_A принята равной S_r.

Относительная расширенная неопределённость: $U^0 = 2 \cdot u^0_C$ (21)

Значения составляющих неопределённости и результаты вычислений приведены в таблице 1.

Таблица 1 Составляющие неопределённости измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых и сточных вод

Источник неопределенности	Тип оценки	Относительная стандартная неопределённость, %, для диапазонов массовой концентрации НП, мг/дм^3		
		от 0,005 до 0,010 вкл.	свыше 0,010 до 0,50 вкл.	свыше 0,50 до 50 вкл.
Определение массовой концентрации нефтепродуктов на анализаторе «Флюорат-02 с учетом коэффициента чувствительности $u_{(\cdot)} = 1{,}1 \cdot u_{C_{изм}}$, включая:	B	19	11	5,8
• *приготовление раствора для градуировки, $u_{X_{ат}}$*	*B*	*1,6*		
• *неидеальную аппроксимацию градуировочной характеристики, $u_{апр}$*	*B*	*17*	*10*	*5*
Измерение объема экстракта пробы, u_{V_2}	B	0,41		
Повторное разбавление элюата, u_{K_2}	B	—	—	1,4
Измерение объема пробы, $u_{V_{отб}}$	B	0,41		
Коэффициент, учитывающий неполную очистку экстракта на колонке с оксидом алюминия, u_{η}	A	2,3		
Фактор, отражающий возможную неадекватность типа определяемого нефтепродукта градуировочному веществу, $u_{НП}$	A	10		
Разброс результатов измерений массовой доли НП условиях повторяемости, S_r	A	11	9,2	4,4
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_C^0		24	18	13
Относительная расширенная неопределенность ($k = 2$), U^0		48	36	26
ПРИНЯТО		50	35	25

Примечание

[a] Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений. Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

Ведущий инженер И.Ю. Ткаченко

gost.e-ecolog.ru