МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10.807–2013

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АНИОННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВВ МОРСКИХ ВОДАХ

Методика измерений экстракционно-фотометрическим методом с метиленовым голубым

Москва
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

2 РАЗРАБОТЧИКИ Е.Н. Ктиторова, Ю.С. Лукьянов, И.В. Анкинович, К.К. Иванова

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 27.12.2013 г., ФГБУ «НПО «Тайфун» 25.12.2013 г.

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 30.12.2013 г.

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «НПО «Тайфун». Свидетельство об аттестации№ 18.25.807/01.00305-2011/2013 выдано 25.07.2013 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» 17.02.2014 г. за номером РД 52.10.807–2013

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© ФГБУ «ГОИН»

Содержание

1 Область применения 1

2 Нормативные ссылки 1

3 Требования к показателям точности измерений 3

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы 4

5 Метод измерений 6

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6

7 Требования к квалификации операторов 7

8 Условия выполнения измерений 7

9 Отбор и хранение проб 8

10 Подготовка к выполнению измерений 8

11 Установление градуировочной характеристики 11

12 Контроль стабильности градуировочной характеристики 12

13 Выполнение измерений 13

14 Вычисление результатов измерений 14

15 Контроль качества результатов измерений 15

Библиография 19

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АНИОННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В МОРСКИХ ВОДАХ

Методика измерений экстракционно-фотометрическим методом с метиленовым голубым

Дата введения – 2014–07–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методику) массовойконцентрациианионных синтетических поверхностно-активных веществ (АСПАВ)в пробах морских вод и морских устьев рек (далее – пробах)экстракционно-фотометрическим методом с метиленовым голубым в диапазоне от 0,1 до 2,0 мг/дм^3.

1.2 При анализе проб воды с массовой концентрацией АСПАВ, превышающей 2,0 мг/дм^3, необходимо соответствующее разбавление пробы дистиллированной водой.

1.3 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за состоянием и загрязнением морских вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

ГОСТ 12.4.021–75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

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

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

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

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

РМГ 61–2010Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

РМГ 76–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

Примечания

1 Ссылки на остальные стандарты и технические документы приведены в разделе 4, разделе А.2 (приложение А).

2 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.

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

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений, характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений массовой концентрации АСПАВ X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение результатов всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,10 до 2,00 включ.	0,08X	0,17X	0,33X

П р и м е ч а н и е –Предельно допустимая концентрация (ПДК) СПАВ в морских водах составляет 0,1 мг/дм^3.

3.2 При выполнении измерений в разбавленных пробах погрешность измерения не превышает величины Δ_p, вычисляемой по формуле

$$\Delta_p = \Delta \cdot \eta, \quad (1)$$

где Δ – погрешность измерений концентрации АСПАВ в разбавленной пробе по таблице 1, мкг/дм^3;

η - степень разбавления.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

– спектрофотометр любого типа, работающий на длине волны 650 нм с пределом абсолютной допускаемой погрешности коэффициента пропускания не более 1 %, с кюветами с толщинойпоглощающего слоя 10 мм;

– весы лабораторные высокого класса (II) точности по ГОСТ Р 53228–2008;

– pH-метр любого типа с измерительным и вспомогательным электродами (или с комбинированным электродом) с погрешностью измерения pH, не превышающей ± 0,01 ед.pH;

– государственный стандартный образец состава раствора додецилсульфата натрияГСО 7348–96(далее ГСО);

– воронки делительные вместимостью 50 см^3 по ГОСТ 25336–82;

– встряхиватель с насадкой для делительных воронок обеспечивающий встряхивание возвратно-поступательным движением, с регулируемой скоростью встряхивания;

– дозатор лабораторный по ГОСТ 28311–89 с варьируемым объемом, с наконечниками 1, 5, 10 см^3 или пипетки градуированные 2-го класса по ГОСТ 29227–91, вместимостью 1 см^3 – 4 шт., 2 см^3 – 2 шт., 5 см^3 – 2 шт.;

– пипетка с одной меткой по ГОСТ 29169–91 не ниже 2-го класса точности вместимостью 10 $см^3$ – 3 шт.;

– пробирки градуированные по ГОСТ 1770–74 не ниже 2-го класса точности с притертой пробкой вместимостью 10 $см^3$;

– колбы мерные по ГОСТ 1770–74 не ниже 2-го класса точности с притертой пробкой вместимостью 1000 $см^3$–2 шт., 100 $см^3$ – 2 шт., 50 $см^3$ – 1 шт.;

– цилиндры мерные по ГОСТ 1770–74 вместимостью 100 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.;

– стаканы по ГОСТ 25336–82 вместимостью 2000 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$– 1 шт.;

– стакан фарфоровый по ГОСТ 9147–80, вместимостью 200 $см^3$;

– стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336–82 (бюксы) типа СВ-19/9;

– воронки лабораторные по ГОСТ 25336–82 диаметром 3,6 см;

– палочки стеклянные;

– склянки для хранения проб и растворов из светлого и темного стекла с завинчивающимися или притертыми пробками вместимостью 1000, 500, 100 $см^3$;

– посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения растворов вместимостью 500 $см^3$;

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

– холодильник бытовой;

– электроплитка по ГОСТ 14919–83 с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева;

– штатив для пробирок;

– штатив для делительных воронок

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, имеющих метрологические характеристики лучше или аналогичные указанным в 4.1.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

- калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198–75, ч.д.а.;
- метиленовый голубой по ТУ 6–09–29–76, ч.д.а.;
- хлороформ по ГОСТ 20015–88, очищенный;
- натрий сернокислый безводный (натрия сульфат) по ГОСТ 4166–76, х.ч.;
- кислота серная по ГОСТ 4204–77, х.ч.;
- натрия гидроокись по ГОСТ 4328–77, ч.д.а. или х.ч.;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;
- вата медицинская гигроскопическая, нестерильная.

Примечание – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Определение АСПАВ основано на ихвзаимодействии с метиленовым голубым в щелочной среде с образованием ионных ассоциатов, экстрагируемых в хлороформ. Для устранения мешающего влияния анионов, полученные хлороформные экстракты обрабатывают кислым раствором метиленового голубого. Максимум оптической плотности наблюдается при 650 нм.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений АСПАВ в пробах морских вод соблюдают требования безопасности, установленные в ГОСТ 12.1.007 и в правилах [1].

6.2 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.3 Лабораторное помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией согласно ГОСТ 12.4.021 и требованиям пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.009.

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

6.5 Отработанные органические растворители (хлороформ) необходимо сливать в отдельные склянки для дальнейшей передачи в организации, занимающиеся сбором и утилизацией[2].

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с профессиональным образованием, освоившие методику, со стажем работы в лаборатории не менее 6 мес.

8 Условия выполнения измерений

8.1 При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха.....(22±5) °С;
- атмосферное давление.....от 84,0 до106,7 кПа;
- влажность воздуха.....не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети .....(220±10) В;
- частота переменного тока .....(50±1) Гц.

8.2 В помещении, где проводится определение АСПАВ, не допускается использование порошкообразных синтетических моющих средств. Запрещается использовать любые синтетические моющие средства для подготовки посуды, предназначенной для отбора проб и

выполнения измерений. Для мытья посуды следует использовать кальцинированную соду или хромовую смесь. Синий налет на посуде можно удалить промыванием раствором азотной кислоты 1:1.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 17.1.3.08 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Пробы морской воды для определения АСПАВ отбирают в стеклянные герметично закупоривающиеся бутыли, предварительно дважды промытые той же водой вместимостью 100 $см^3$.

Анализ проб должен проводиться в течение суток после отбора,до анализа пробы должны храниться в холодильнике при 0-4°С. Если пробу нельзя проанализировать в день отбора, её консервируют хлороформом из расчета 2-4 капли на 100 $см^3$ пробы. Законсервированную пробу хранят при температуре 0-4 °С не более 7 сут.

Охлажденным пробам перед анализом необходимо дать нагреться до комнатной температуры.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Нейтральный раствор метиленового голубого

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 0,35 г метиленового голубого, добавляют 500 $см^3$ дистиллированной воды и оставляют на 24 ч до полного растворения навески. Содержимое колбы перемешивают и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Реактив хранят при комнатной температуре не более 6 мес.

10.1.2 Кислый раствор метиленового голубого

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 0,35 г метиленового голубого, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют к раствору 6,5 см^{3}серной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Растворготовят за 24 часа до использования.

Реактив хранят при комнатной температуре не более 6 мес.

10.1.3 8 Раствор гидроксида натрия, 10%-ный

В фарфоровом стакане вместимостью 200 см^{3}растворяют10 г гидроксида натрия в 90 см^3 дистиллированной воды.

Раствор устойчив, хранят раствор в полиэтиленовой посуде.

10.1.4 Фосфатный буферный раствор, 10 ед.pH

В стакан вместимостью 2000 см^{3}помешают16,33 г калия фосфорнокислого однозамещенного и растворяют его в 1200 см^3 дистиллированной воды, отмеривая воду цилиндром. Навеску 5,04 г гидроокиси натрия помещают в стакан вместимостью 1000 см^3 и растворяют в 630 см^3 дистиллированной воды, отмеривая воду цилиндром. Оба раствора смешивают в стакане вместимостью 2000 см^3 и выдерживают в течение суток.

Значение pH полученного буферного раствора контролируют с помощью pH-метра. При необходимости значение pH доводят до 10 ед. pH, прибавляя несколько кристаллов калия фосфорнокислого однозамещенного. если pH более 10,2 ед. pH. Если pH раствора менее 9,8 ед. pH по каплям добавляют раствор гидроокиси натрия10 %.

Раствор устойчив. Перед применением необходимо проконтролировать pH буферного раствора.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят из ГСО с концентрацией АСПАВ1,00 мг/см^3.

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу и ее содержимое количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация АСПАВ в градуировочном растворе № 1составляет 100,0 мг/дм^3.

В раствор добавляют 3-4 капли хлороформа для консервации. Хранят не более 3 месв холодильнике при температуре 0-4 °С.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 лабораторным дозатором с насадкой 10 см^3 или пипеткой с одной меткой переносят 10 см^{3}градуировочного раствора № 1 с концентрацией 100 мг/см^3, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Массовая концентрация АСПАВ в градуировочном растворе № 2 составляет 10,0 мг/дм^3.

Раствор хранению не подлежит.

Для приготовления градуировочного раствора № 3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 лабораторным дозатором с насадкой 10 см^3 или пипеткой с одной меткой переносят 10 см^{3}градуировочного раствора № 2 с концентрацией 10 мг/см^3, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Массовая концентрация АСПАВ в градуировочном растворе № 3 составляет 1,0 мг/дм^3.

Раствор хранению не подлежит.

11 Установление градуировочнойхарактеристики

11.1 Приготовление образцов для градуировки

В градуированные пробирки вместимостью 10 $см^3$последовательно вносят 0,0; 1,0; 2,0; 4,0 $см^3$градуировочного раствора № 3 и 1,0; 1,5;2,0 $см^3$градуировочного раствора № 2. Объём растворов доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Массовая концентрация АСПАВ в полученных растворах составляет соответственно 0,0; 0,10; 0,20; 0,40; 1,0; 1,5; 2,0 $мг/дм^3$.

11.2 Установление градуировочнойхарактеристики

Приготовленные градуировочные растворы переливают в делительные воронки вместимостью 50 $см^3$и проводят определение в соответствии с 13.

Экстракты, полученные в ходе анализа, измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя10 ммотносительно хлороформа. Значение оптической плотности холостого опыта (экстракта, не содержащего добавки АСПАВ) вычитают из оптической плотности экстрактов, содержащих добавки АСПАВ.

По средним значениям оптической плотности в зависимости от концентрации АСПАВ строят график – градуировочную характеристику.

Градуировочнуюхарактеристику необходимо устанавливать не реже одного раза в год и обязательно каждый раз после приготовления новых растворов или регулировки прибора.

12 Контроль стабильности градуировочной характеристики

12.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед выполнением измерений массовой концентрации АСПАВ в серии проб. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 11.1 (не менее 3 образцов).

12.2 Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующего условия:

$$|X - C| \le \sigma_R, \qquad (2)$$

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

C – аттестованное значение массовой концентрации АСПАВ в образце, мг/дм^3;

σ_R– показатель воспроизводимости для концентрации С, мг/дм^3 в соответствии с таблицей 1.

Если условие стабильности не выполняется для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (2), устанавливают новую градировочную зависимость.

12.3 Разность между результатом измерения X и значением приписанной массовой концентрации C должна иметь как положительное, так и отрицательное значение. Если все значения имеют один знак – это

свидетельствует о наличии систематической ошибки. В этом случае также требуется установить новые градировочные зависимости.

13 Выполнение измерений

В две делительные воронки вместимостью 50 $см^3$лабораторным дозатором с насадкой 10 $см^3$или пипеткой с одной меткой отбирают по 10 $см^3$ пробы,прибавляют 1 $см^3$ фосфатного буферного раствора и 1 $см^3$ нейтрального метиленового голубого. Содержимое воронок перемешивают и в каждую добавляют по 3 $см^3$ хлороформа. Смесь встряхивают в течение 1 мин и после расслоения фаз, нижний слой сливают в третью делительную воронку, содержащую 10 $см^3$ дистиллированной воды и 1 $см^3$ кислого раствора метиленового синего. В первыедве делительные воронки вновь добавляют 3 $см^3$ хлороформа и повторяют операцию экстрагирования, хлороформный экстракт также сливают втретью делительную воронку. Затем содержимое третьей воронки встряхивают в течение 1 мин и оставляют до полного расслоения.

Примечание – Допустимо проводить экстракцию вручную.

Экстракт сливают в пробирку вместимостью 10 $см^3$ через воронку с ватой, предварительно смоченной хлороформом, и доводят объем раствора до 10 $см^3$ хлороформом. Измеряют оптическую плотность полученного экстракта при длине волны 650 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм относительно хлороформа.

Одновременно проводят измерения оптической плотности экстракта холостой пробы. В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду, проведенную через весь ход анализа. Значение оптической плотности экстракта холостой пробы, не должно превышать 0,030.

14 Вычисление результатов измерений

14.1 Вычисляют значение оптической плотности A_x, соответствующее концентрации АСПАВ в пробе по формуле

$$A_x = A - A_1, \quad (3)$$

где А – значение оптической плотности анализируемой пробы воды, полученное в ходе определения;

A_1 – среднее значение оптической плотности холостой пробы;

По соответствующей градуировочнойхарактеристике находят массовую концентрацию общего азота в анализируемой пробе воды X, мг/дм^3, согласно полученному значению оптической плотности A_x.

14.2 Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P = 0{,}95) \quad (4)$$

где X – массовая концентрация АСПАВ, найденная по градуировочной характеристике, мг/дм^3;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации АСПАВ (таблица 1), мг/дм^3.

Примечание – В случае, если результат измерений массовой концентрации АСПАВ ниже границы диапазона измерений, в результате измерений указывают «менее 0,10 мг/дм^3».

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения норм погрешности.

15 Контроль качества результатов измерений

15.1 Общие положения

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

– 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 среднеквадратического отклонения внутрилабораторнойпрецизионности и погрешности результатов анализа).

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости с вероятностью 0,95 (P=0,95)

Диапазон измерений массовой концентрации АСПАВ X,мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, мг/дм^3
От 0,10 до 2,00 включ.	0,22X	0,47X

15.1.2 Оценки внутрилабораторнойпрецизионности и погрешности

могут быть проведены с использованием алгоритмов, изложенных в рекомендациях РМГ 61 при реализации этих алгоритмов в конкретной лаборатории.

Примечание – Допустимо, на начальном этапе внедрения процедуры внутреннего контроля или при сложности организации в лаборатории работ по оценке показателей качества результатов анализа морских вод, лабораторные характеристики погрешности устанавливать расчетным способом на основе следующих выражений $\Delta_л = 0{,}84\ \Delta$; $R_л = 0{,}84R$; $\sigma_{R_л} = \frac{\sigma_R}{1{,}2}$

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

Примечание - При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в двух лабораториях, проводят по ГОСТ Р ИСО 5725-6 с использованием значений предела воспроизводимости R, приведенного в таблице 2.

15.2 Оперативный контроль повторяемости

15.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого берут две аликвотыотобранной пробы воды и выполняют измерение в соответствии с разделом 13.

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

$$r_к = |X_1 - X_2|, \qquad (5)$$

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

Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \leq r, \quad (6)$$

где r – предел повторяемости r, мг/дм^3 в соответствии с таблицей 2.

15.2.2 При невыполнении условия (6) процедуру измерения повторяют. При повторном невыполнении условия (6) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их в соответствии с РМГ 76.

15.3 Оперативный контроль погрешности выполнения измерений

15.3.1 Оперативный контроль погрешности выполнения измерений проводят с использованием метода добавок путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля $К$.

Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = |X' - X - C|, \quad (7)$$

где X' – результат контрольного измерения массовой концентрации АСПАВ в рабочей пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

X – результат контрольного измерения массовой концентрации АСПАВ в рабочей пробе, мг/дм^3;

C – величина добавки, мг/дм^3.

15.3.2 Норматив контроля погрешности $К$, мкг/дм^3 рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{лX'})^2 + (\Delta_{лX})^2}, \quad (8)$$

где $\Delta_{лХ'}$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации АСПАВ в пробе с добавкой, мг/дм^3;

$\Delta_{лХ}$– значение характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации АСПАВ в рабочей пробе, мг/дм^3.

Если результат контрольной процедуры $K_к$удовлетворяет условию

$$| K_к | \leq K, \quad (9)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

15.3.3 При невыполнении условия (9) контрольную процедуру повторяют.При повторном невыполнении условия (9), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Библиография

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

[2] ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).

Ключевые слова: вода морская, массовая концентрация, анионные поверхностно-активные вещества, методика измерений, экстракционно-фотометрический метод

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

№ 18.25.807/01.00305–2011/2013

Массовая концентрация анионных синтетических поверхностно-активных веществ в морских водах. Методика измерений экстракционно-фотометрическим методом с метиленовым голубым,
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 52.10.807–2013 «Массовая концентрация анионных синтетических поверхностно-активных веществ в морских водах. Методика измерений экстракционно-фотометрическим методом с метиленовым голубым» (18 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: 25.07.2013

Генеральный директор МП **В.М. Шершаков**

Приложение
к свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений
№ 18.25.807.01.00305—2011/2013

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.10.807-2013 «Массовая концентрация анионных синтетических поверхностно-активных веществ в морских водах. Методика измерений экстракционно-фотометрическим методом с метиленовым голубым», соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в таблицах 1 и 2 (при принятой вероятности P= 0,95).

Таблица 1– Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – повторяемости, воспроизводимости, точности

Наименование компонента	Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике) ± Δ, мг/дм^3
Анионные СПАВ	От 0,10 до 2,00 включ.	0,08·X	0,17·X	0,33·X

* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях

Таблица 2–Значения пределов повторяемости и воспроизводимости

Наименование компонента	Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, мг/дм^3	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, мг/дм^3
Анионные СПАВ	От 0,10 до 2,00 включ.	0,22·X	0,47·X

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 52.10.807-2013.

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

Начальник ЦМТР **А.Ф. Ковалев**

МП

gost.e-ecolog.ru