МИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10.803–2013

МАССОВАЯ ДОЛЯ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОБАХ МОРСКИХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Методика измерений методом инфракрасной спектрометрии

Москва
2014

gost.e-ecolog.ru

МИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10.803–2013

МАССОВАЯ ДОЛЯ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОБАХ МОРСКИХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Методика измерений методом инфракрасной спектрометрии

Москва
2014

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 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 № 18.23.803/01.00305-2011/2013 выдано 25.07.2013 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» 17.02.2014 г. за номером РД 52.10.803–2013

7 ВЗАМЕН РД 52.10.556-95 «Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси» в части раздела 7 «Нефтяные углеводороды)», регламентирующего определение нефтяных углеводородов в пробах морских донных отложений (с. 18–26)

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 2
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 6
9 Требования к отбору и хранению проб 7
10 Подготовка к выполнению измерений 7
11 Установление градуировочной характеристики 10
12 Разложение проб 12
13 Порядок выполнения измерений 13
14 Проверка приемлемости результатов параллельных измерений 13
15 Вычисление результатов измерений 14
16 Оформление результатов измерений 15
17 Контроль качества результатов измерений 15
Приложение А (рекомендуемое) Форма рабочего журнала регистрации результатов измерений массовой доли НУВ 18
Приложение Б (рекомендуемое) Форма рабочего журнала регистрации *результатоа контроля погрешности с использованием* метода добавок 19
Библиография 20

Введение

Нефть и нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных загрязняющих веществ, попадающих в морскую среду [1]. Нелетучие нефтепродукты характеризуются высокой сорбируемостью на взвешенных частицах, которые при осаждении формируют состав донных отложений. В целом содержание нефтяных углеводородов возрастает с уменьшением плотности и увеличением дисперсности донных отложений.

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 донных отложений.

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ ДОЛЯ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОБАХ МОРСКИХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Методика измерений методом инфракрасной спектрометрии

Дата введения 2014-07-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее методика) массовой доли нефтяных углеводородов (НУВ) в пробах морских донных отложений (далее пробы) в диапазоне от 5 до 100 мкг/г методом инфракрасной спектрометрии.

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

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 12.1.007–76 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 12.4.009–83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

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

ГОСТ 17.1.5.01–80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность

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

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

РМГ 61–2010 Государственная 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

РМГ 60–2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

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 Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.

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 измерений в диапазоне от 5 до 100 мкг/г с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений массовой доли нефтяных углеводородов X, мкг/г	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/г	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/г	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) ± Δ, мкг/г
От 5 до 100 включ.	0,09·X + 0,60	0,17·X + 1,20	0,35·X+ 2,30

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

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, устройства, материалы:

- инфракрасный спектрофотометр с развёрткой спектра в области 2500 – 3300 $см^{-1}$ и разрешением 0,25 $см^{-1}$ типа Varian 640 IR (далее ИК-спектрометр) или ИК-анализатор типа АН-2 по ТУ 301–12–009–91;

- 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 [4];

- 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;

- плитка электрическая с закрытой спиралью мощностью не менее 1,2 кВТ по ГОСТ 14919–92;

- центрифуга лабораторная типа ЦЛС-3 У-42 по ТУ 5.375–4170–73;

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

- колбы исполнения 2, вместимостью 25 , 50, 100, 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 П1 с переменным объемом от 0,1 до 1,0 $см^3$ по ТУ 64–1–3329–81;

- дозатор лабораторный с варьируемым объемом доз с наконечниками 1 и 5 $см^3$ по ГОСТ 28311–89;

- вентилятор настольный типа ВН 10-У-4 по ГОСТ 7402–84;

- склянки и банки стеклянные с винтовым горлом, с прокладкой и крышкой или с притертой пробкой для хранения проб донных отложений вместимостью 50-250 $см^3$ по ТУ 6–19–6–70;

- воронки делительные ВД исполнения 1, 3 вместимостью 50 и 100 $см^3$ с притертыми пробками по ГОСТ 25336–82;

- воронки со стеклянным фильтром (фильтры Шотта) ВФ 1-40 с размером пор 100 по ГОСТ 25336–82;

-стаканчики для взвешивания с крышками СВ–19/9 по ГОСТ 25336-82;

- чашки типа ЧБН (Петри) диаметром 100 мм по ГОСТ 23932–90;

- стаканы В-1–25 ТС по ГОСТ 25336–82;

- воронки В-36-80 ХС по ГОСТ 25336–82;

- фильтры обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6–09–1678–86;

- ступка № 4 с наибольшим наружным диаметром 110 мм и пестик по ГОСТ 9147–80;

- сито капроновое с металлическим корпусом с размером ячейки (1±0,1) мм.

Примечание – Допускается использование других средств измерений 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:

- алюминия оксид для хроматографии II степени активности по ТУ 6–09–3916–75;
- натрий сернокислый по ГОСТ 4166–76, ч.д.а;
- ацетон технический высшего сорта по ГОСТ 2768–84;
- метилен хлористый (метиленхлорид) технический высшего сорта по ГОСТ 9968–86;
- углерод четыреххлористый по ТУ 6–09–3219–84, о.с.ч;
- изооктан для хроматографии по ТУ 6–09–921–75;
- бензол по ТУ 6–09–0779–76, х.ч.;
- гексадекан (цетан) по ГОСТ 12525–85,

Примечание – Допускается использование других реактивов, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2..

5 Метод измерений

Массовую долю НУВ в пробах определяют методом инфракрасной спектрометрии, основанным на измерении интенсивности поглощения, обусловленного валентными асимметричными колебаниями (С–Н) связей метиленовых ($–CH_2–$) групп углеводородов, в ближней инфракрасной области спектра (полоса 2926 $см^{-1}$) [2, 3]. Методика предусматривает следующие этапы:

- перевод НУВ в раствор путем полного разложения проб ацетоном и метиленхлоридом с последующим осушением смеси реагентов и переводом сухого остатка в определенное количество четыреххлористого углерода;
- измерение концентрации НУВ в растворе методом инфракрасной спектрометрии;

- расчет массовой доли НУВ в пробе.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При проведении измерений следует соблюдать требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007 и [5].

6.2 Помещение, в котором проводится измерение, 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.

6.4 Отработанные органические растворители необходимо сливать в отдельные склянки для передачи в организации, занимающихся утилизацией химических веществ [6].

7 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица (инженер, техник или лаборант 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 .....(20 ± 5) °С;
- атмосферное давление .....от 84 до 106 кПа;
- относительная влажность окружающего воздуха ...от 30 % до 80 %;

- напряжение питающей сети переменного ..... тока (220 ± 20) В;.

- частота питающей сети .....(50 ± 1) Гц.

9 Требования к отбору и хранению проб

Место отбора, период отбора, консервацию и хранение проб следует проводить в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01. Не обрабатываемые сразу пробы хранят в стеклянной посуде или в алюминиевой фольге в морозильной камере холодильника при температуре минус 20 °С. Перед анализом пробу отделяют от поровой воды с помощью центрифугирования, после чего вымораживают, или высушивают на воздухе до воздушно- сухого состояния в течение 2 ч. Пробу тщательно перемешивают, отбирают навеску массой от 30 до 50 г, растирают ее в ступке и просеивают через сито.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Подготовка посуды для отбора и хранения проб и рабочих растворов

10.1.1 Для работы и хранения проб должна использоваться посуда из стекла.

10.1.2 Посуду следует готовить следующим образом:

- тщательно вымыть водопроводной водой с моющими средствами;

- обработать хромовой смесью;

- тщательно промыть дистиллированной водой 3-4 раза;

- высушить;

- 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 градуированной пипеткой 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 $см^3$ соответ-ственно). В мерную колбу на 50 $см^3$ переносят 3,25 $см^3$ этой смеси 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 спектрометра.

11 Установление градуировочной характеристики

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

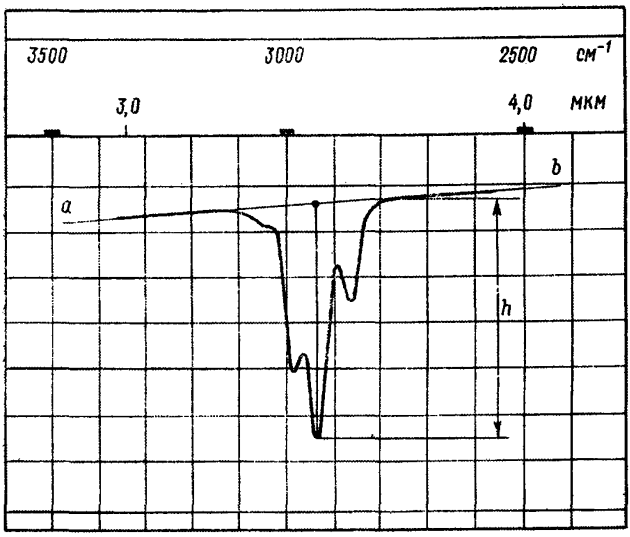
11.2 Градуировку спектрометра следует начинать с анализа градуировочного раствора с минимальной концентрацией НУВ и заканчивать анализом градуировочного раствора с максимальной концентрацией.

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 гра-дуировочного 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.

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 подготовки холостой пробы в склянку объемом от 100 до 200 см^3 наливают 30 см^3 ацетона, затем 45 см^3 метиленхлорида. Далее процедуры по обработке ацетон-метиленхлоридной смеси проводят аналогично описанному в разделе 12.



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

Рисунок 1 – Типичная ИК-спектрограмма НУВ из пробы донных отложений

11.7 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 Разложение проб

12.1 Пробу массой от 25 до 30 г переносят в стеклянную или тефлоновую центрифужную пробирку. К пробе добавляют 15 $см^3$ ацетона и перемешивают на микроразмельчителе в течение 3 мин (или вручную – стеклянной палочкой). Затем пробирку помещают в центрифугу и центрифугируют при скорости 1500 об/мин до полного разделения твердой и жидкой фаз (обычно достаточно 5 мин). Жидкую фазу декантируют в склянку объемом от 100 до 200 $см^3$ с притертой пробкой, а в пробирку снова добавляют 15 $см^3$ ацетона и повторяют процедуры гомогенизации, центрифугирования и декантации. После этого приливают в пробирку с пробой 15 $см^3$ метиленхлорида, перемешивают 3 мин и центрифугируют смесь 5 мин при скорости 1500 об/мин. Жидкость сливают в ту же склянку, что и ацетоновые вытяжки. Обработку метиленхлоридом проводят аналогичным образом еще 2 раза. Объединенную ацетон-метиленхлоридную вытяжку сушат в течение 30 мин безводным сульфатом натрия, добавляемым из расчета 5 г на 30 $см^3$ экстракта.

12.2 Высушенную сульфатом натрия ацетон-метиленхлоридную вытяжку фильтруют через воронку со стеклянным фильтром в стаканчик на 100 $см^3$ и оставляют выпариваться досуха в естественных условиях. Для ускорения выпаривания стаканчик устанавливают в водяную баню при температуре от 60 °С до 80 °С и подвергают обдуванию посредством работающего на малой мощности вентилятора.

12.3 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.

12.4 Сухой остаток в стаканчике растворяют путем внесения в него 10 $см^3$ четыреххлористого углерода, экстракт перемещают в

хроматографическую колонку. Затем ополаскивают стаканчик еще 5 $см^3$ того же растворителя и также переносят в хроматографическую колонку.

12.5 Экстракт собирают в мерный цилиндр на 25 $см^3$, записывают его объем в рабочем журнале и переносят в бюкс с притертой крышкой для последующего измерения.

13 Порядок выполнения измерений

13.1 Экстракты проб, собранные в бюксы, а также экстракт холостой пробы измеряют на спектрометре аналогично описанному в разделе 11.

13.2 Величину аналитического сигнала определяют по высоте опорного пика.

13.3 Величину массовой концентрации НУВ в экстракте заносят в рабочий журнал, форма которого приведена в приложении А. Измерение массовой концентрации НУВ проводят не менее двух раз.

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

14 Проверка приемлемости результатов параллельных измерений

14.1 Результатом измерений массовой доли НУВ является среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений $\bar{X}$, мкг/г, если расхождение между ними не превышает предела повторяемости r.

Предел повторяемости r при измерении массовой концентрации НУВ в экстракте в диапазоне концентраций от 4 до 64 мкг/ $см^3$, соответствующем диапазону массовой доли НУВ в пробе от 5 до 100 мкг/г, не должен превышать значений, указанных в таблице 3.

Таблица 3

Диапазон измерений массовой доли НУВ X, мкг/г	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) *r*, мкг/г	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полу-ченными в разных лабораториях) *R*, мкг/г
От 5 до 100 включ.	0,25·X + 1,70	0,47·X + 3,32

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.

15 Вычисление результатов измерений

15.1 Массовую долю НУВ в пробах X, мкг/г, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(\overline{C} - \overline{C}_x) \cdot P \cdot V}{m}, \qquad (1)$$

где C – значение среднего арифметического двух результатов параллельных измерений концентрации НУВ в экстракте рабочей пробы, мкг/см^3;

C_x – значение среднего арифметического двух результатов параллельных измерений концентрации НУВ в экстракте холостой пробы, мкг/см^3;

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

V – объем экстракта, см^3;

m – навеска пробы, г.

15.2 Последовательность проведения анализа и результаты вычислений заносят в журнал, форма которого приведена в приложении А.

16 Оформление результатов измерений

Результат измерений представляют в виде

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

где X – массовая доля НУВ в пробе, мкг/г;

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

В случае, если массовая доля НУВ ниже границы диапазона измерений, указанного в таблице 1, производят следующую запись: «массовая доля НУВ менее (указать значение нижней границы диапазона) мкг/г».

17 Контроль качества результатов измерений

17.1 Контроль качества результатов измерений в лаборатории предусматривает проверку приемлемости результатов параллельных измерений согласно разделу 14; контроль процедуры измерений с использованием метода добавок и контроль стабильности результатов измерений. Добавки вносят в пробу в виде растворов НУВ в четыреххлористом углероде, приготовленных и аттестованных согласно РМГ 60.

17.2 Для контроля погрешности измерения с использованием метода добавок проводят сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$, мкг/г, рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| \bar{X}' - \bar{X} - C \right| , \qquad (3)$$

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

$\bar{X}$– результат контрольного измерения массовой доли НУВ в рабочей пробе, мкг/г;

C – величина добавки, мкг/г.

17.3 Норматив контроля погрешности K, мкг/г, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{л X'})^2 + (\Delta_{л X})^2} , \qquad (4)$$

где $\Delta_{л X'}$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, соответствующее массовой доле НУВ в пробе с добавкой, мкг/г;

$\Delta_{л X}$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, соответствующее массовой доле НУВ в рабочей пробе, мкг/г.

Если результат контрольной процедуры $K_к$ удовлетворяет условию

$$| K_к | \leq K , \qquad (5)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

17.4 При невыполнении условия (5) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (5) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

17.5 Результаты контроля заносят в рабочий журнал, форма которого

приведена в приложении Б.

17.6 Контроль стабильности результатов измерений при реализации методики осуществляют в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6) и РМГ 76. Периодичность контроля и контроль стабильности результатов измерений устанавливают в Руководстве по качеству лаборатории.

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

Проект: ...
Матрица: донные отложения
Дата проведения анализа...

Шифр пробы	Навеска пробы m, г	Объем экстракта V, $см^3$	Коэффициент разбавления экстракта P	Массовая концентрация НУВ в экстракте, мкг,$см^3$			Массовая доля НУВ в пробе X, мкг/г
				C_1	C_2	C	
Холостая проба	-						-
Проба № 1							
Проба № 2							
Проба № n							

Приложение Б
(рекомендуемое)

Форма рабочего журнала регистрации результатов контроля погрешности с использованием метода добавок

Проект: ...
Матрица: донные отложения
Дата проведения анализа: ...

Шифр пробы	Массовая доля НУВ в рабочей пробе $\bar{X}$, мкг/г	Массовая доля НУВ в рабочей пробе с добавкой $\bar{X}'$, мкг/г	Результат контрольной процедуры $K_к$, мкг/г	Норматив контроля погрешности, К, мкг/г

Библиография

[1] Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. – Reference methods for marine pollution studies № 20, UNEP 1992

[2] Методические указания по определению загрязняющих веществ в морских донных отложениях № 43 – М. Гидрометеоиздат, 1979– С. 14 – 22

[3] Desidcri P., Lepri L. a. o. Concentration, separation and determination of HC in sea water.- J. Chrom., 1984 – Vol. 284, № 10, p. 167 – 178

[4] Simard R., Hasegawa I. a. o. IRS Determination of oil and phenols in water. – Anal. Chem., 1951. – Vol. 23, № 10, p.1384-1387

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

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

Ключевые слова: морские донные отложения, массовая доля, нефтяные углеводороды, методика измерений, инфракрасная спектрометрия

Лист регистрации изменений

Номер изменения	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

№ 18.23.803/01.00305–2011/2013

Массовая доля нефтяных углеводородов в пробах морских донных отложений. 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 52.10.803–2013 «Массовая доля нефтяных углеводородов в пробах морских донных отложений. Методика измерений методом инфракрасной спектрометрии» (21 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 М.П. **В.М. Шершаков**

Приложение
к свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений
№ 18.23.01.00305—2011/2013

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.10.803–2013 «Массовая доля нефтяных углеводородов в пробах морских донных отложений. Методика измерений методом инфракрасной спектрометрии»,
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/кг	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, мг/кг	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, мг/кг	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике) ± Δ, мг/кг
Нефтяные углеводороды	От 5,0 до 100 включ.	0,090·X + 0,60	0,17·X + 1,20	0,35·X + 2,30

* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях

Таблица 2–Значения пределов повторяемости и воспроизводимости

Наименование компонента	Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, мг/кг	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, мг/кг
Нефтяные углеводороды	От 5,0 до 100 включ.	0,25·X + 1,70	0,47·X + 3,32

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 52.10.803–2013.
Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Начальник ЦМТР А.Ф. Ковалев

МП

Подписано в печать 16.06.2014. Формат 60х84/16. Печ. л. 1,75.
Заказ 9111-4. Тираж 180 экз.

Типография ООО «ТРОВАНТ». ЛР № 071961 от 01.09.99.
142191, г.Москва, г. Троицк, м-н «В», д.52.
Тел. (495) 775-43-35, (495) 851-09-67, 850-21-81
gost.e-ecolog.ru E-mail: gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru