ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А. А. Соловьянов
"21" марта 1997 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАНОЛА В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТОЙ

ПНД Ф 14.1:2.102-97

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1997 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб природных и очищенных сточных вод для определения в них массовой концентрации метанола в диапазоне от 0,10 до 1,50 мг/дм^3 фотометрическим методом без разбавления и концентрирования пробы.

Если массовая концентрация метанола в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация метанола соответствовала регламентированному диапазону.

Определению мешают формальдегид (>0,05 мг/дм^3) и высокое содержание фенола (>10 мг/дм^3).

Устранение мешающих влияний осуществляется в процессе отгонки или в соответствии с п. 10.

2. ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации метанола основан на отгонке его из пробы с водяным паром, окислении метанола в дистилляте перманганатом калия в кислой среде до формальдегида и последующем определении формальдегида фотометрическим методом с хромотроповой кислотой, с которой формальдегид в сильнокислой среде образует окрашенное в пурпурный (фиолетовый) цвет соединение. Измерение оптической плотности проводят при длине волны $\lambda = 590$ нм.

3. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости, правильности

Диапазон измерений массовой концентрации метанола, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$, %
от 0.10 до 1.50 вкл.	22	6	9	13

4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

4.1. Средства измерений

Спектрофотометр или фотометр, позволяющий измерять оптическую плотность при $\lambda = 590$ нм

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 30 мм

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 0,1 мг любого типа — ГОСТ 24104-2001

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой наименьшего деления 10 мг любого типа — ГОСТ 24104-2001

СО с аттестованным содержанием метанола с погрешностью не более 1 % при P = 0.95 (или метанол, п. 4.3)

Колбы мерные, наливные — ГОСТ 1770
2-50-2
2-100-2

Пробирки градуированные — ГОСТ 1770
П-2-20(25)-14/23 ХС

Пипетки градуированные — ГОСТ 29227
1(3)-1-2-1
1(3)-1-2-2
1(3)-2-2-5
1(3)-2-2-10

Пипетки с одной меткой	ГОСТ 29169
2-2-5	
2-2-10	
Цилиндры мерные	ГОСТ 1770
1(3)-10	
1(3)-25	
1(3)-50	
1(3)-100	
1(3)-250	

4.2. Вспомогательные устройства

Плитки электрические с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева	ГОСТ 14919
Шкаф сушильный лабораторный с температурой нагрева до 130°С	
Холодильник любого типа	
Стаканчики для взвешивания (бюксы)	ГОСТ 25336
СВ-14/8	
СВ-34/12	
Стаканы химические	ГОСТ 25336
В-1-250 ТХС	
В-1-500 ТС	
Воронки лабораторные	ГОСТ 25336
В-36-80 ХС	
В-56-80 ХС	
Установки для отгонки метанола (колбы круглодонные К-1-500-29/32 ТХС с насадкой Н1 или каплеуловителем с отводом типа КО, холодильник с прямой трубкой ХПТ-1-300-14/23 ТХС, аллонж АИ 14/23 ХС)	ГОСТ 25336
Колбы конические	ГОСТ 25336
Кн-2-25(50)-14/23 ХС	
Стеклянные палочки длиной 25 – 30 см и диаметром 3 – 4 мм	

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки. Допускается использование других, в том числе импортных, средств

измерения и вспомогательных устройств с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п.п. 4.1 и 4.2.

4.3. Реактивы и материалы

Метиловый спирт (метанол) CH_3OH	ГОСТ 6995
Динатриевая соль хромотроповой кислоты $C_{10}H_6S_2O_8Na_2$	ТУ 6-09-50-2312
Гидроксид натрия	ГОСТ 4328
Серная кислота	ГОСТ 4204
Перманганат калия $KMnO_4$	ГОСТ 20490
Сульфит натрия, гептагидрат, $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ или	ГОСТ 429
сульфит натрия безводный	ГОСТ 195
Нитрат серебра $AgNO_3$	ГОСТ 1277
Сульфат меди, пентагидрат	ГОСТ 4165
Тартрат калия-натрия, тетрагидрат (сегнетова соль) $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	ГОСТ 5845
Бихромат калия (калий двухромовокислый) $K_2Cr_2O_7$	ГОСТ 4220
Карбонат натрия Na_2CO_3	ГОСТ 84
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-1181
Фильтры обеззоленные «белая лента»	ТУ 6-09-1678
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709

Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже ч.д.а.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками обеспечивается по ГОСТ 12.1.019.

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.

5.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротуше-

ния по ГОСТ 12.4.009.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой экстракционно-фотометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотометра.

7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±6)°С;
- атмосферное давление (84-106) кПа;
- относительная влажность не более 80% при температуре 25°С;
- частота переменного тока (50±1) Гц;
- напряжение в сети (220±22) В.

8. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

8.1. Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

8.2. Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают насыщенным раствором кальцинированной соды (карбоната натрия), а затем дистиллированной водой. При мытье сильно загрязненной посуды рекомендуется использовать хромовую смесь, после чего тщательно (не менее 20 раз) промывать водопроводной водой и споласкивать дистиллированной водой.

8.3. Пробы воды отбирают в стеклянные бутыли с плотно завинчивающимися пробками с вкладышами, обеспечивающими герметичность, вместимостью 0,5 $дм^3$.

Объем отбираемой пробы должен быть не менее 0,5 $дм^3$.

8.4. Пробы анализируют не позже, чем через 4 часа после отбора пробы. При охлаждении до 3 - 5°С допускается хранение проб в течение суток. Более длительное хранение (до 10 суток) возможно при замораживании пробы или при добавлении 1 $см^3$ концентрированной серной кислоты на 0,5 $дм^3$ воды и охлаждении пробы ниже 10°С.

8.5. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа, предполагаемые загрязнители,
- место, время отбора,
- номер пробы,
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Приготовление растворов и реактивов

9.1.1. Раствор динатриевой соли хромотроповой кислоты, 10 %.

1,5 г динатриевой соли хромотроповой кислоты помещают в колбу вместимостью 25 $см^3$, добавляют 14 $см^3$ дистиллированной воды, растворяют энергичным встряхиванием и фильтруют. Раствор готовят непосредственно перед использованием.

9.1.2. Раствор перманганата калия, 2 %.

2 г $KMnO_4$ растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в темной склянке не более 1 мес.

9.1.3. Раствор сульфита натрия, насыщенный.

В стакан вместимостью 250 $см^3$, приливают 100 $см^3$ дистиллированной воды и вносят Na_2SO_3 до насыщения. Если для приготовления раствора используют кристаллогидрат соли, то воду слегка подогревают. Дают раствору отстояться, при необходимости охлаждают и осторожно сливают раствор над осадком в темную склянку. Хранят в темной склянке в холодильнике не более 1 мес.

9.1.4. Раствор серной кислоты, 1:3.

К 150 $см^3$ дистиллированной воды, помещенной в термостойкий химический стакан, при непрерывном перемешивании приливают 50 $см^3$ концентрированной серной кислоты и охлаждают. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке в течение 1 года.

9.1.5. Раствор гидроксида натрия, 30 %.

30 г NaOH растворяют в 70 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в течение 2 мес.

9.1.6. Раствор нитрата серебра, 10 %.

10 г $AgNO_3$ растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в склянке из темного стекла не более 3 мес.

9.1.7. Раствор сульфата меди.

14 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в 86 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив в течение 6 мес.

9.1.8. Щелочной раствор тартрата меди(II).

В стакан вместимостью 250 $см^5$ приливают 75 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 34,6 г $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, перемешивают, добавляют 20 г NaOH и вновь перемешивают до полного растворения. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде в течение 6 мес.

Перед использованием две части щелочного раствора сегнетовой соли смешивают с одной частью раствора сульфата меди.

9.2. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочный раствор, аттестованный по процедуре приготовления, готовят из стандартного образца (СО) или метанола.

При использовании СО производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению.

Приготовление градуировочного раствора из метанола проводят в соответствии с п.п. 9.2.1 - 9.2.3.

9.2.1. Раствор метанола с концентрацией 10,0 мг/см^3.

Отбирают 1,26 см^3 метанола с помощью пипетки вместимостью 2 см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение 3 мес.

9.2.2. Раствор метанола с концентрацией 0,50 мг/см^3.

Отбирают пипеткой 5,0 см^3 раствора метанола с концентрацией 10,0 мг/см^3, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение 1 мес.

9.2.3. Рабочий раствор метанола с концентрацией 0,050 мг/см^3.

Отбирают пипеткой 10,0 см^3 раствора метанола с концентрацией 0,50 мг/см^3, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в холодильнике не более 5 суток.

9.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки, содержащие 0 - 0,30 мг метанола в 50 см^3 раствора. Условия проведения анализа должны соответствовать п. 7.

Состав и количество образцов для построения градуировочного графика приведены в таблице 2.

Для всех градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 3 % относительно приписанного значения массовой концентрации метанола.

При построении градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 см^3 вносят с помощью градуированных пипеток аликвотные части рабочего градуировочного раствора метанола с концентрацией 0,050 мг/см^3 в соответствии с таблицей 2, доводят объемы растворов в колбах до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации согласно п. 11, исключая стадию отгонки.

Таблица 2

Состав и количество образцов для градуировки при определении метанола

N п/п	Содержание метанола, мг	Объем рабочего градуировочного раствора, $см^3$
1	0,00	0,0
2	0,02	0,4
3	0,05	1,0
4	0,10	2,0
5	0,15	3,0
6	0,20	4,0
7	0,25	5,0
8	0,30	6,0

Измеряют оптическую плотность проб с добавками метанола и без него (холостая проба) по отношению к дистиллированной воде при λ = 590 нм, фотометрируя 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. Усредненную оптическую плотность холостой пробы вычитают из усредненной оптической плотности проб с добавками метанола.

Градуировочный график строят в координатах: содержание метанола в образце для градуировки, мг, - оптическая плотность.

9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене основных реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в табл. 2).

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

$$| X - C | \le 1{,}96\sigma_{R_л},$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации метанола в образце для градуировки;

C - аттестованное значение массовой концентрации метанола в образце для градуировки;

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

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории ус-

танавливать на основе выражения: $\sigma_{R_к} = 0.84\sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

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

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

10. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

В присутствии формальдегида (>0,05 мг/дм^3) к пробе воды, отобранной в колбу для отгонки, приливают 10 см^3 10 % раствора нитрата серебра и 20 см^3 30 % раствора гидроксида натрия (или 30 см^3 щелочного раствора тартрата меди), помещают несколько кипятильных камешков и кипятят с обратным холодильником 25-30 мин. Формальдегид окисляется и далее не мешает определению. Одновременно при этом устраняется возможное влияние фенолов при высоком их содержании. Затем отключают нагрев, немного охлаждают пробу и, заменив обратный холодильник на прямой, включают нагрев, проводят отгонку и далее определяют метанол в отгоне, как указано в п. 11.

11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Если в анализируемой пробе отсутствуют формальдегид и фенол в концентрациях, мешающих определению, отбирают 200 см^3 анализируемой воды цилиндром и помещают в перегонную круглодонную колбу вместимостью 500 см^3. В колбу помещают несколько кипятильных камешков (кусочки неглазурованного фаянса или пористого стекла) и добавляют 10 см^3 концентрированной H_2SO_4. Соединяют части установки для отгонки метанола и отгоняют 50 см^3 пробы в мерную колбу вместимостью 50 см^3.

Отбирают 5 см^3 отгона, помещают его в градуированную пробирку с притертой пробкой, добавляют 1 см^3 раствора серной кислоты (1:3), 0,5 см^3 раствора перманганата калия, закрывают пробкой, встряхивают 5 раз и оставляют на 10 мин.

Параллельно в другую пробирку с притертой пробкой наливают 5 см^3 дистиллированной воды, добавляют те же реактивы, которые добавляли и в пробирку с анализируемой водой и затем по каплям вливают рас-

твор сульфита натрия до обесцвечивания (эта проба является холостым опытом). Столько же раствора сульфита натрия вводят в пробирку с анализируемой водой, затем в каждую пробирку добавляют 0,5 $см^3$ свежеприготовленного раствора динатриевой соли хромотроповой кислоты, перемешивают палочкой, осторожно добавляют 5 $см^3$ концентрированной H_2SO_4 и вновь перемешивают палочкой.

Пробирки без пробок (не вынимая палочки) ставят в кипящую водяную баню (стакан вместимостью 500 $см^3$, содержащий 200-250 $см^3$ дистиллированной воды) и нагревают 30 мин. Затем охлаждают до комнатной температуры, доводят объем раствора до 15 $см^3$ дистиллированной водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность растворов в кюветах с толщиной слоя 30 мм при $\lambda = 590$ нм относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности пробы.

Если полученное значение оптической плотности пробы выходит за пределы градуировочного графика, следует повторить определение, используя меньшую аликвоту отгона (1-3 $см^3$), доведенную до 5 $см^3$ дистиллированной водой, или разбавляя исходную пробу перед отгонкой.

12. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание метанола в аликвоте отгона, отобранной для анализа, находят по градуировочному графику.

Массовую концентрацию метанола в анализируемой воде X, $мг/дм^3$, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot 1000 \cdot 1{,}2}{V},$$

где a - содержание метанола в отгоне, найденное по градуировочному графику, мг;

1,2 - коэффициент, учитывающий степень отгонки метанола из пробы воды;

V - объем взятой для анализа воды, $см^3$.

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

Значение предела воспроизводимости R при P=0.95 для всего регламентированного диапазона измерений массовой концентрации метанола составляет 25 %.

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

13. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, P=0.95,$$

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0.01 \cdot \delta \cdot X$$

Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$$X \pm \Delta_л, \text{ мг/дм}^3, P=0.95,$$

при условии $\Delta_л < \Delta$,

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

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

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

14. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

14.1. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X' - X - C_д |,$$

где X' - результат анализа массовой концентрации метанола в пробе с известной добавкой;

X - результат анализа массовой концентрации метанола в исходной пробе;

$C_д$ - величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

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

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0.84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (1)$$

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

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

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X_к - C |,$$

где $X_к$ - результат анализа массовой концентрации метанола в образце для контроля;

C - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л,$$

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

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0.84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (2)$$

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

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

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.122 / 2004
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации метанола в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с хромотроповой кислотой,*
разработанная *ООО НПП «Аквастест» (г. Ростов-на-Дону),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*
В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:
1.Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %
от 0.10 до 1.50 вкл.	6	9	13	22

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0.10 до 1.50 вкл.	25

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

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.
Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства 01.06.2004 г.
Срок действия до 01.06.2009 г.

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский

2216

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.03.100/2008

Методика выполнения измерений массовой концентрации метанола в пробах природных
наименование измеряемой величины; объекта
и очищенных сточных вод фотометрическим методом с хромотроповой кислотой,
и метода измерений
разработанная ООО НПП «Акватест» (г. Ростов-на-Дону),
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ,
по разработке методики выполнения измерений
теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

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

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией Г.И. Терентьев

Дата выдачи: 27.10.2008 г.

Срок действия:

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

METRON

Приложение к свидетельству № 223.1.01.03.100/2008
об аттестации методики выполнения измерений
массовой концентрации метанола
в пробах природных и очищенных сточных вод
фотометрическим методом с хромотроповой кислотой

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости, правильности и повторяемости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
от 0,1 до 1,5 включ.	6	9	13	22

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,1 до 1,5 включ.	25

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений;

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

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

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

Старший научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» О.В. Кочергина



gost.e-ecolog.ru

* соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k =2