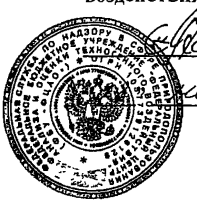
ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



С.А. Хахалин

ноября 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛЕТУЧИХ ФЕНОЛОВ В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ, ПОДЗЕМНЫХ ПРЕСНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:3:4.244-2007

(ФР.1.31.2007.03818)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2007 г.
(издание 2011 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»)

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ предназначен для определения концентрации одноатомных фенолов (гваякола, фенола, крезолов, ксиленолов, п-тимола) в природных и сточных водах газохроматографическим методом.

Диапазоны определяемых концентраций (мкг/дм^3):

Фенол	от 1 до 200 включ.
Гваякол	от 1 до 200 включ.
о-Крезол	от 1 до 200 включ.
п,м-Крезолы (сумма)	от 1 до 200 включ.
3,4-Ксиленол	от 1 до 200 включ.
3,5-Ксиленол	от 1 до 200 включ.
п-Тимол	от 1 до 200 включ.

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

Влияние мешающих компонентов устраняется в ходе выполнения анализа.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Таблица 1 – Диапазоны измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности

Массовая концентрация, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0, 95), ±δ, %
От 1 до 20 включ.	9	17	39
Св. 20 до 100 включ.	5	8	19
Св. 100 до 200 включ.	4	6	12

[1] Соответствует расширенной стандартной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

– оценке качества проведения испытаний в лаборатории;

– оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, материалы и реактивы.

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором серии «Кристалл-2000», «Цвет-500М»	
Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г	ГОСТ Р 53228-2008
Гири	ГОСТ 7328-2001
Микрошприц МШ-10, вместимостью 10 мм^3	ТУ 2.833.106-83
Пипетки градуированные вместимостью 1; 2; 5; 10; 20 см^3 2-го класса точности	ГОСТ 29227-91
Колбы мерные вместимостью 25; 50; 100; 200; 1000 см^3 2-го класса точности	ГОСТ 1770-74
Цилиндры мерные вместимостью 100 см^3	ГОСТ 1770-74
Пробирки вместимостью 10 см^3 с ценой деления 0,1 см^3	ГОСТ 1770-74
Секундомер, класс 3, цена деления 0,2 сек.	
ГСО состава фенола с концентрацией 1 мг/дм^3; аттестованное значение содержания фенола с погрешностью не более 1 % при P=0,95	ГСО 7101-94
Лупа измерительная	ГОСТ 25706-83
Линейка металлическая	ГОСТ 427-75
Шкаф сушильный, например, СНОЛ	
Бидистиллятор стеклянный	

3.2 Посуда и материалы

Воронки делительные вместимостью 50; 250; 2000 $см^3$	ГОСТ 25336-82
Пробирки стеклянные	ГОСТ 25336-82
Водород технический	ГОСТ 3022-80
Или генератор водорода любой марки	
Азот газообразный	ГОСТ 9293-74
Воздух сжатый	ГОСТ 17433
Или компрессор	
Колонка капиллярная кварцевая с нанесенной фазой OV-225, длиной 30–50 м, внутренним диаметром 0,2–0,32 мм, толщиной пленки 0,2–0,4 мкм	
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-118-76
Вата хлопковая	ГОСТ 5556-81

Примечания.

1 Допускается использование других средств измерений, вспомогательного оборудования, посуды и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3 Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Вода бидистиллированная	ГОСТ Р 52501-2005
Кислота хлористоводородная, х.ч.	ГОСТ 3118-77
Натрий хлористый, х.ч.	ГОСТ 4233-77
Натрия гидроксид, ч.д.а.	ГОСТ 4328-77
Натрий сернокислый, безводный	ГОСТ 4166-76
Этилацетат	ГОСТ 22300-76
Гваякол, фенол, о-крезол, м-крезол (или п-крезол), 3,4-ксиленол, 3,5-ксиленол, п-тимол с содержанием основного вещества не менее 98%.	

Примечания.

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

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на выделении из воды и концентрировании фенолов путем экстракции органическим растворителем в кислой среде, реэкстракции щелочным водным раствором, повторной экстракции органическим растворителем из щелочного раствора и газохроматографическом определении фенолов с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При работе в лаборатории необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

5.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

5.6 При выполнении измерений соблюдают правила работы по безопасной эксплуатации, транспортировке и хранению баллонов со сжатыми, сжиженными и растворенными газами и требования безопасности, изложенные в техническом описании хроматографа.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

6.1 К выполнению работ по подготовке проб для газохроматографического анализа может быть допущен специалист, имеющий среднее специальное образование и освоивший данную методику в процессе тренировки.

К выполнению измерений на хроматографе и обработке их результатов допускается специалист, имеющий высшее специальное образование, владеющий методом газохроматографического анализа, знающий конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

6.2 Монтаж и техническое обслуживание хроматографа осуществляют специалисты по обслуживанию хроматографического оборудования.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20±5)°С;
- относительная влажность не более 80 % при t = 25°С;
- атмосферное давление от 97,3 до 104,6 кПа;
- напряжение переменного тока (220 +22/-33) В;
- частота переменного тока (50±1) Гц;
- механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работоспособность оборудования, должны быть исключены.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка прибора и хроматографической колонки, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, контроль градуировочных коэффициентов, отбор и хранение проб.

8.1 Подготовка прибора

Газовый хроматограф готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Параметры газохроматографического анализа:

Температура детектора	270°С
Температура испарителя	230°С

Температура термостата колонок:

- изотермический режим при 140 °С в течение 6 мин.
- программирование нагрева до 230 °С со скоростью 4°С/мин.

Время термостатирования при конечной температуре	5 мин
Расходы газов	
газа-носителя (азота)	30 $см^3$/мин
водорода	30 $см^3$/мин
воздуха	300 $см^3$/мин
Объем хроматографируемой пробы	2 $мм^3$
Скорость диаграммной ленты	240 мм/ч

8.2. Подготовка хроматографической колонки

Капиллярную кварцевую колонку с нанесенной фазой OV-225 кондиционируют при температуре 220°С в течение 24 часов в токе газа-носителя, предварительно отсоединив от детектора. Завершив кондиционирование, колонку охлаждают, подсоединяют к детектору и выводят хроматограф на рабочий режим.

8.3 Приготовление вспомогательных растворов

8.3.1 Раствор гидроксида натрия, 2 н

Постепенно растворяют 80 г гидроксида натрия в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ в бидистиллированной воде. После охлаждения доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Срок хранения 6 месяцев.

8.3.2 Раствор хлористоводородной кислоты (1:1)

Смешивают равные объемы бидистиллированной воды и концентрированной хлористоводородной кислоты (ρ=1,19) осторожно, при перемешивании, добавляя кислоту в воду.

Срок хранения 6 месяцев.

8.4 Приготовление градуировочных растворов

8.4.1 Приготовление исходных градуировочных растворов массовой концентрации 10 мг/$см^3$

Исходные градуировочные растворы фенола, гваякола, о-крезола, м-крезола или п-крезола, 3,4-ксиленола, 3,5-ксиленола и *п*-тимола с массовой концентрацией 10 мг/$см^3$ в этилацетате готовят весовым методом в мерных колбах вместимостью 50 $см^3$.

Срок хранения исходных растворов не более 6 месяцев при температуре –(3-5)°С в колбах с притертыми пробками. Перед использованием основной раствор выдерживают при комнатной температуре.

8.4.2 Приготовление основного градуировочного раствора суммы фенолов массовой концентрации 2,0 мг/см^3

Основной градуировочный раствор суммы фенолов с массовой концентрацией 2,0 мг/см^3 каждого компонента готовят в этилацетате. Для этого в мерную колбу вместимостью 25 см^3 последовательно вносят по 5 см^3 исходных растворов фенола, гваякола, о-крезола, п-крезола, 3,4-ксиленола, 3,5-ксиленола, п-тимола и доводят объем раствора до метки этилацетатом.

Основной градуировочный раствор суммы фенолов хранят не более 3-х месяцев при температуре –(3-5)°С в колбах с притертыми пробками. Перед использованием основной раствор выдерживают при комнатной температуре.

8.4.3 Приготовление рабочих градуировочных растворов

Рабочие градуировочные растворы готовят в соответствии с таблицей 2.

Растворы готовят в мерных колбах вместимостью 50 см^3 и доводят объем раствора до метки этилацетатом.

Таблица 2

Номер раствора	Аликвотная часть основного градуировочного раствора, помещаемая в мерную колбу, см^3	Концентрация рабочего градуировочного раствора, мкг/см^3
1	5,0 р-ра по п.8.4.2	200
2	2,5 р-ра по п.8.4.2	100
3	0,5 р-ра по п.8.4.2	20
4	2,5 р-ра №2	5,0
5	0,5 р-ра №2	1,0

Градуировочные растворы № 1 и № 2 хранят не более 1 месяца при температуре –(3-5)°С в колбах с притертыми пробками.

Градуировочные растворы №3, №4 и №5 используют свежеприготовленными.

Перед использованием градуировочные растворы выдерживают при комнатной температуре.

8.5 Установление градуировочной характеристики

Устанавливают градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади хроматографического пика от массовой концентрации фенолов в растворе.

Перед проведением градуировки или анализа проводят проверку чистоты этилацетата. Для этого 2 мм^3 этилацетата хроматографируют при параметрах, указанных в п.8.1. В том случае, если на хроматограмме присутствуют небольшие пики, время удерживания которых совпадает с временем удерживания определяемых фенолов, их учитывают при обработке хроматограмм.

Каждый из пяти градуировочных растворов хроматографируют не менее 6 раз при условиях, указанных в п.8.1. Измеряют площади пиков каждого фенола и приводят их к шкале максимальной чувствительности по формуле

$$S_{ij} = \frac{S_i \cdot M}{M_{min}}, \qquad (1)$$

где S_i - измеренное значение площади пика компонента при хроматографировании экстракта i-ого градуировочного раствора, мм^2;

M - коэффициент деления выходного сигнала, при котором регистрируют пик компонента при хроматографировании экстракта i-го градуировочного раствора;

M_{min} - коэффициент деления выходного сигнала, при котором регистрируют пик компонента при хроматографировании экстракта i-го градуировочного раствора с минимальным содержанием определяемых компонентов.

Эти значения усредняют и рассчитывают каждый раз относительный градуировочный коэффициент (К). Полученные величины градуировочного коэффициента усредняют и используют при расчете концентраций по формуле, приведенной в п.10.

Значение градуировочного коэффициента, К, мкг/(см^3·мм^2) рассчитывают методом наименьших квадратов по формуле (2):

$$K = \frac{\sum_{i=1}^{n} C_{ij} \cdot S_{ij}}{\sum_{j=1}^{n} S_{ij}^2}, \qquad (2)$$

где C_i –массовая концентрация j-го компонента в экстракте i-го градуировочного раствора, мкг/см^3;

S_i - среднее значение приведённой площади пика j-го компонента i-го градуировочного раствора, $мм^2$;

n - число градуировочных растворов.

При необходимости, диапазон градуировки разбивают на поддиапазоны и для каждого из них устанавливают градуировочные коэффициенты.

Определяют порядок выхода компонентов и ориентировочное время удерживания каждого компонента.

Порядок выхода фенолов:

1 Гваякол
2 Фенол
3 о-Крезол
4 м,п-Крезолы
5 2,4-Ксиленол
6 2,5-Ксиленол
7 п-Тимол

8.6 Контроль стабильности градуировочных коэффициентов

Контроль стабильности градуировочных коэффициентов осуществляют не реже одного раза в неделю, а также перед анализом серии проб, после замены колонок и ремонта хроматографа. Частота контроля может быть увеличена на этапе освоения методики и при большой интенсивности работы прибора. При этом хроматографируют экстракты трёх градуировочных смесей, соответствующих нижней, средней и верхней частям диапазона измерений.

Если относительное расхождение между измеренными значениями концентрации и рассчитанными не превышает 0,5 δ (таблица 1), то в дальнейшем для измерений используют прежнее значение градуировочного коэффициента К, в противном случае повторяют процедуру контроля. При повторном превышении проводят градуировку хроматографа заново и в дальнейшем используют новые значения градуировочных коэффициентов.

Примечание. Лаборатория вправе устанавливать собственные нормативы контроля стабильности градуировочной характеристики, которые не должны превышать указанных выше значений.

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

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При по-

вторном обнаружении нестабильности проводят градуировку хроматографа заново и в дальнейшем используют новые значения градуировочных коэффициентов.

8.7 Отбор и хранение проб

8.7.1 Отбор проб производят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51593-2000 «Вода питьевая. Отбор проб», ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ПНД Ф 12.15.1-08 «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод».

8.7.2 Пробы воды отбирают в бутыли из боросиликатного стекла с притертыми или плотно завинчивающимися пробками. Объем пробы воды для определения фенолов должен быть не менее 2 $дм^3$.

8.7.3 Пробы анализируют не позднее, чем через 4 часа после отбора. Если анализ не может быть осуществлен в день отбора, пробу охлаждают до 2-5 °С и хранят в темном месте в течение суток.

Пробу можно законсервировать, подщелачивая до pH более 11 раствором гидроксида натрия. Величину pH контролируют по универсальной индикаторной бумаге. Законсервированную пробу можно хранить в холодильнике при температуре не выше 4°С в течение трех суток.

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

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

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Помещают 1 $дм^3$ пробы воды в делительную воронку вместимостью 2 $дм^3$ и подкисляют хлористоводородной кислотой до pH ≤ 2. Контролируют величину pH по универсальной индикаторной бумаге. Добавляют в пробу около 100 г хлористого натрия и 100 $см^3$ этилацетата. Экстрагируют фенолы в течение 10 минут при встряхивании, периодически открывая кран делительной воронки для удаления паров растворителя.

После разделения фаз эфирный слой сливают в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, добавляют 20 $см^3$ 2 н раствора гидроксида натрия и проводят реэкстракцию фенолов в течение 5-10 минут при встряхивании.

После разделения фаз отбрасывают органический слой, водный раствор фенолов переносят в делительную воронку вместимостью 50 $см^3$. Подкисляют пробу хлористоводородной кислотой до pH ≤ 2, добавляют

1-2 г хлористого натрия, 10 см^3 этилацетата и экстрагируют фенолы в течение 5-10 минут.

После отстаивания фильтруют экстракт фенолов в этилацетате в градуированную мерную пробирку вместимостью 10 см^3 через коническую воронку с 5-10 г безводного сульфата натрия, предварительно высушенного при t = (300 -450)°С в течение 3 часов. На дно конической воронки помещают вату или бумажный фильтр. После окончания фильтрации эфирного экстракта слой сернокислого натрия промывают 3-4 см^3 чистого этилацетата, собирая его в ту же градуированную мерную пробирку.

В токе инертного газа испаряют этилацетат до объема 1 см^3, отбирают 2 мм^3 и хроматографируют при условиях, указанных в п.8.1.

Пробу после испарения в токе инертного газа (1 см^3) помещают в виалу с притертой пробкой и хранят в холодильнике.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию каждого фенола (X, мкг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{S_x \cdot V_1}{0{,}8 \cdot K \cdot V_0}, \text{ где} \qquad (3)$$

S_x - площадь пика на хроматограмме определяемого компонента в пробе, мм^2;

0,8 – поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке[2].

K - градуировочный коэффициент, определенный по п.8.5;

V_0 – объем воды, взятый для анализа, дм^3;

V_1 – объем этилацетата после испарения в токе инертного газа, см^3;

При необходимости за результат измерений X принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X = \frac{X_1 + X_2}{2} \qquad (4)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot X \qquad (5)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

[2] Величину поправочного коэффициента, учитывающего потери при пробоподготовке, можно устанавливать экспериментально в каждой лаборатории Этот коэффициент должен быть не меньше 0,7.

При невыполнении условия (5) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

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. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Численное значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности.

Таблица 3 - Значения предела повторяемости и воспроизводимости при вероятности Р=0,95

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R,%
От 1 до 20 включ.	25	47
Св. 20 до 100 включ.	14	22
Св. 100 до 200 включ.	11	17

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений X (мкг/дм^3) в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm \Delta$, Р=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 измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, Р=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где X – результат измерений, полученный в точном соответствии с настоящей методикой;

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

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;

- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = | X'_{ср} - X_{ср} - C_д | \qquad (6)$$

где $X'_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации фенола в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (5);

$X_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации фенола в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (5).

$С_Д$ – аттестованное содержание добавки.

Норматив контроля *К* рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,X_{ср}} + \Delta^2_{л,X_{ср}}} \qquad (7)$$

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

Примечание.

Допустимо характеристику погрешности результатов измерений 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:

$$K_к \leq K \qquad (8)$$

При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 032/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации летучих фенолов в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах — газохроматографическим методом;

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных вод,

разработанная ФБУ «ФЦАО» 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:3:4.244-2007 «Методика измерений массовой концентрации летучих фенолов в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах газохроматографическим методом», 2011 г., на 16 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

Директор ФБУ «ФЦАО» С.А. Хахалин

Дата выдачи: 25.11.2011 г.

125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1, тел.: (495) 943-29-44, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-08/003 ФНС РФ) тел. 646-6088, 608 7617, г. Москва 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 032/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации массовой концентрации летучих фенолов в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах *газохроматографическим методом*

на 1 листе

Наименования определяемых компонентов и диапазоны измерений

Наименование определяемого компонента	Массовая концентрация, мкг/дм^3	Наименование определяемого компонента	Массовая концентрация, мкг/дм^3
Фенол	От 1 до 200 включ.	3,4-Ксиленол	От 1 до 200 включ.
Гваякол	От 1 до 200 включ.	3,5-Ксиленол	От 1 до 200 включ.
о-Крезол	От 1 до 200 включ.	п-Тимол	От 1 до 200 включ.
п,м-Крезолы (сумма)	От 1 до 200 включ.		

Диапазоны измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Массовая концентрация, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0, 95), ±δ, %
От 1 до 20 включ.	9	17	39
Св. 20 до 100 включ.	5	8	19
Св. 100 до 200 включ.	4	6	12

3 Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

Массовая концентрация, мкг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R,%
От 1 до 20 включ.	25	48
Св. 20 до 100 включ.	14	22
Св. 100 до 200 включ.	11	17

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389, дата выдачи: 24.11.2009 г.) Т.Н. Попова

gost.e-ecolog.ru

[1] Соответствует расширенной стандартной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2