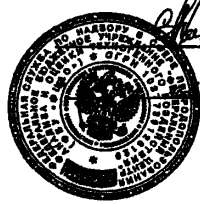
ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



С.А. Хахалин

2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ

ПНД Ф 14.1:2:4.5-95

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1995 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»).

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

Разработчик:

«Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)
Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86
Телефон: (495) 943-29-44
Телефон/факс: (495) 781-64-95; факс: (495) 781-64-96
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации нефтепродуктов в питьевых, поверхностных и сточных водах методом ИК-спектрометрии на анализаторе нефтепродуктов.

Диапазон измерений от 0,05 до 50 мг/дм^3.

Если массовая концентрация нефтепродуктов в анализируемой пробе превышает 50 мг/дм^3, то допускается разбавление элюата.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе органических веществ других классов, устраняются в ходе анализа (п.9).

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений[1] – расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,05 до 0,1 включ.	21	42
Св. 0,1 до 1 включ.	17	34
Св. 1 до 25 включ.	13	26
Св. 25 до 50 включ.	7	14

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

– оценке качества проведения испытаний в лаборатории

– оценке возможности использования настоящей методики в кокретной лаборатории.

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

[2] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

3.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

Анализатор нефтепродуктов типа АН, КН, ИКН.

Весы лабораторные специального класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г, ГОСТ Р 53228-2008

Печь муфельная любого типа, позволяющая получать и поддерживать температуру 800-850°С.

Сушильный шкаф с терморегулятором и термометром до 200°С.

Государственный стандартный образец содержания нефтепродуктов в водорастворимой матрице, ГСО 7117-94.

Государственный стандартный образец содержания нефтепродуктов в четыреххлористом углероде (например, ГСО 7822-2000, ГСО 7248-96).

Примечания.

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2 Допускается использование другого оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.2 Посуда

Цилиндры мерные 2-50; 2-100, ГОСТ 1770-74.

Колбы мерные 2-250-2; 2-25-2, ГОСТ 1770-74.

Пипетки 4(5)-2-2; 6(7)-2-5; 6(7)-2-10; 2-2-25, ГОСТ 29227-91.

Бюксы, ГОСТ 7148-70.

Стаканчики для взвешивания, СВ ГОСТ 25336-82.

Колонка хроматографическая с внутренним диаметром 10 мм (прилагается к прибору).

Бутыли из стекла с притертыми пробками или винтовыми пробками с одноразовыми прокладками из фольги вместимостью 500, 1000, 2000 $см^3$ для отбора и хранения проб.

3.3 Реактивы и материалы

Оксид алюминия для хроматографии, с размером частиц 0,04-0,16 мм.
Углерод четыреххлористый, ГОСТ 20288-74.
Кислота серная, ГОСТ 4204-77.
Натрий сернокислый, безводный, ГОСТ 4166-76.
Кислота азотная, ГОСТ 4461-77.
Калий двухромовокислый, ГОСТ 4220-75.
Стандартные образцы состава:
- бензол.
- цетан (н-гексадекан).
- изооктан.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.
Волокно стеклянное, ГОСТ 10727-91
Или стекловата, ГОСТ 5556-81.

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 экстракции эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из воды четыреххлористым углеродом, отделении нефтепродуктов от сопутствующих полярных органических соединений других классов на колонке, заполненной оксидом алюминия, и количественном определении нефтепродуктов (НП) по интенсивности поглощения в ИК-области спектра.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении измерений 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.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой проведения химических работ, изучивший инструкцию по эксплуатации анализатора нефтепродуктов и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:

температура окружающего воздуха (20±5)°С;
атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (630-800 мм рт.ст);
относительная влажность не более 80% при t=25°С;
напряжение сети (220±22) В;
частота переменного тока (50 ±1) Гц.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка посуды, отбор проб, подготовка реактивов и вспомогательных растворов, приготовление градуировочных растворов, установление и контроль градуировочной характеристики, подготовка хроматографической колонки.

8.1 Подготовка посуды

Бутыли для отбора и хранения проб и посуду для анализа моют раствором хромовой смеси или азотной кислотой 1:1 и промывают дистиллированной водой.

Посуда для определения нефтепродуктов проверяется на чистоту, для чего сухую посуду ополаскивают четыреххлористым углеродом (не менее 5 $см^3$), сливают его в кювету прибора, при этом показания должны быть близки к значениям, полученным при проверке четыреххлористого углерода. Если показание прибора превышает это значение, то операцию ополаскивания повторяют до получения желаемого результата.

Запрещается использовать для мытья все виды синтетических моющих средств и смазывать шлифы и краны делительных воронок всеми видами смазок!

Также запрещается использование резиновых пробок и шлангов.

8.2 Отбор и хранение проб

Отбор проб питьевых вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51593-2000 «Вода питьевая. Отбор проб».

Отбор проб поверхностных и сточных вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.1.4.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах», ПНД Ф 12.15.1-08 «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод».

Объем отобранной пробы в зависимости от содержания нефтепродуктов в воде должен соответствовать значениям, указанным в таблице 2.

Таблица 2

Содержание н/п, мг/дм^3	Объем пробы, дм^3	Посуда
от 0,05 до 1,0	2,0±0,2	Бутыли из стекла с притертыми пробками или винтовыми пробками с одноразовыми прокладками из фольги.
от 1,0 до 5,0	1,0±0,1	
от 5,0 до 10	0,5±0,005	

Экстракцию нефтепродуктов из воды проводят в день отбора пробы (при невозможности проведения экстракции в течение этого срока пробу консервируют добавлением смеси серной кислоты и четыреххлористого углерода из расчета 2 см^3 концентрированной кислоты и 10±0,05 см^3 четыреххлористого углерода на 1 дм^3 пробы). При экстракции этот объём следует учитывать.

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

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

объем пробы;

номер пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8.3 Подготовка реактивов и вспомогательных растворов

8.3.1 Проверка четыреххлористого углерода на чистоту

Проверяют спектральную чистоту каждой партии четыреххлористого углерода в соответствии с руководством по эксплуатации анализатора нефтепродуктов, выставив нулевое показание по пустой кювете. Затем заливают в кювету четыреххлористый углерод. Если показания превышают "10 мг/дм^3", то его очищают перегонкой или пропускают через регенератор.

8.3.2 Подготовка оксида алюминия II степени активности

Перед употреблением оксид алюминия прокаливают в муфельной печи при 600°С в течение 4 ч. К остывшему оксиду алюминия добавляют к дистиллированную воду (3% масс.) и выдерживают в течение суток при комнатной температуре.

Срок хранения в эксикаторе или в колбе с притертой пробкой 1 месяц.

8.3.3 Подготовка безводного сульфата натрия

Перед употреблением прокаливают при 110 °С в течение 3 ч. Хранят в эксикаторе.

8.3.4 Приготовление раствора серной кислоты 1: 9

В термостойкой посуде смешивают 9 объемов дистиллированной воды и 1 объем концентрированной серной кислоты. ***Кислоту осторожно приливают к воде.***

Срок хранения в склянке с притертой пробкой 6 месяцев.

8.3.5 Приготовление раствора азотной кислоты 1: 1

В термостойкой посуде смешивают равные объемы дистиллированной воды и концентрированной азотной кислоты. ***Кислоту осторожно приливают к воде.***

Срок хранения в склянке с притертой пробкой 6 месяцев.

8.3.6 Подготовка стекловолокна или стекловаты

Стекловолокно или стекловату выдерживают в разбавленной (1:1) серной или азотной кислоте в течение 12 ч, промывают водопроводной, затем дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу.

Перед использованием вату тщательно промывают четыреххлористым углеродом и высушивают при комнатной температуре.

8.4 Приготовление градуировочных растворов из ГСО[3]

8.4.1 Основной градуировочный раствор нефтепродуктов в четыреххлористом углероде с массовой концентрацией 1,00 г/дм³

Градуировочный раствор готовят в соответствии с инструкцией по применению данного ГСО.

Раствор хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой при температуре 0 – 5 °С. Срок хранения раствора 6 месяцев.

8.4.2 Рабочий градуировочный раствор нефтепродуктов в четыреххлористом углероде с массовой концентрацией 100 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят пипеткой 5,0 см³ основного раствора и доводят до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают.

Раствор хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой при температуре 0-5 °С. Срок хранения раствора 3 месяца.

8.5 Способ установления и контроля градуировочной характеристики

Градуировку проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Исходный четыреххлористый углерод заливают в кювету с длиной поглощающего слоя 40 мм, устанавливают в кюветный отсек и выставляют нулевое показание. Затем заливают в кювету градуировочный раствор с концентрацией 100 мг/дм³ и выставляют показание "100". Записывают показание при отсутствии кюветы в кюветном отсеке. Это показание является контрольным для проверки и установки нуля.

8.6 Подготовка хроматографической колонки

В нижнюю часть колонки помещают слой подготовленных по п.3.6 стекловолокна или ваты (~1 см). В колонку засыпают 6 г оксида алюминия и вновь помещают слой стекловолокна (0,5 см). Оксид алюминия в колонке используют однократно.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 В сосуд с пробой воды (см. табл.2) приливают разбавленную серную кислоту (по п.8.3.4) из расчета 2 см³ кислоты на 100 см³ пробы и переносят пробу в экстрактор. Если проба воды была предварительно законсервирована, серную кислоту не добавляют. Сосуд, в котором находилась

[3] Приготовление градуировочных растворов из трехкомпонентной смеси (ТКС) приведено в приложении Б.

проба, ополаскивают 10 см^3 четыреххлористого углерода (CCl_4) и добавляют этот растворитель в экстрактор. Прибавляют еще 20 см^3 CCl_4 в экстрактор (если проба была законсервирована CCl_4, то добавляют его столько, чтобы общее количество CCl_4 было 30 см^3) и включают экстрактор на 4 мин, отстаивают эмульсию в течение 10 мин. После расслоения эмульсии нижний слой сливают в цилиндр вместимостью 100 см^3. Экстракт сушат безводным сульфатом натрия в течение 30 мин (не менее 5 г сульфата натрия на 30 см^3 экстракта) до его осветления, после чего экстракт осторожно декантируют в цилиндр вместимостью 50 см^3.

Переливают из экстрактора анализируемую воду в мерный цилиндр или мензурку соответствующей вместимости и фиксируют объем воды.

9.2 В подготовленную по п. 8.6 колонку наливают 8 см^3 четыреххлористого углерода для смачивания. Как только четыреххлористый углерод впитается в оксид алюминия, выливают экстракт тремя порциями приблизительно по 10 см^3. Необходимо следить, чтобы уровень жидкости не опускался ниже слоя оксида алюминия. После прохождения пробы в колонку вливают дополнительно 5 см^3 четыреххлористого углерода, которым предварительно ополаскивают стенки цилиндра. Элюат собирают в цилиндр вместимостью 50 см^3, причем первые 4 см^3 элюата отбрасывают. Измеряют объем элюата. Элюат заливают в кювету и устанавливают в прибор.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию нефтепродуктов, X (мг/дм^3) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C_{изм.} \cdot B \cdot K}{V}, \text{ мг/дм}^3 \qquad (1)$$

где $C_{изм}$ - содержание нефтепродуктов в элюате, измеренное на приборе, мг/дм^3;

B - объем элюата, дм^3,

V - объем пробы воды, взятой для определения, дм^3;

K - коэффициент разбавления элюата.

При необходимости за результат измерения $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (2)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср} \qquad (3)$$

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

Таблица 3 - Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
От 0,05 до 0,1 включ.	31
Св. 0,1 до 1 включ.	28
Св. 1 до 25 включ.	22
Св. 25 до 50 включ.	11

При невыполнении условия (3) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm = 0,01 \cdot U \cdot X$, мг/дм^3,

где X – результат измерений массовой концентрации, установленный по п.10, мг/дм^3;

U – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2).

Значение U приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm 0,01 \cdot U_л \cdot X$, мг/дм^3, P=0,95, при условии $U_л < U$, где $U_л$ - значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата 2), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание.

При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений;

– способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

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.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возлагают на лицо, ответственное за систему качества в 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 образцов для контроля

Образцами для контроля являются образцы, полученные путем внесения таблетки ГСО 7117 (или аналогичного ему по метрологическим характеристикам) состава нефтепродуктов в дистиллированную воду. Приготовление образца и расчет значения содержания нефтепродуктов в образце производится в точном соответствии с Приложением 2 к свидетельству о метрологической аттестации ГСО 7117. Подготовленный образец анализируют в точном соответствии с настоящей методикой. Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_{ср} - C | \qquad (4)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации нефтепродуктов в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3) раздела 10;

С – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля *К* рассчитывают по формуле

$$K = 2\sigma_{I(ТОБ)}, \qquad (5)$$

где $\sigma_{I(ТОБ)}$ - стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации нефтепродуктов в образце для контроля, мг/дм^3.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (6)$$

При невыполнении условия (6) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (6) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ДВУХ ЛАБОРАТОРИЯХ

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 4.

Таблица 4 - Значения предела воспроизводимости при Р=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,05 до 0,1 включ.	45
Св. 0,1 до 1 включ.	39
Св. 1 до 25 включ.	28
Св. 25 до 50 включ.	14

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность[4], %			
		(от 0,05 - 0,1) мг/дм^3	(св. 0,1 - 1) мг/дм^3	(св. 1 - 25) мг/дм^3	(св. 25 - 50) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	2,8	2,8	1,5	1,5
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	2,3	2,3	2,3	2,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[5], u_r (σ_r), %	A	11	10	8	4
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[4], $u_{i(ТОБ)}$ ($\sigma_{i(ТОБ)}$), %	A	15	13	9,5	4,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	A	16	14	10	5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		21	17	13	7
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при $k = 2$, %		42	34	26	14

Примечания.
1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.
2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

[4] Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.
[5] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Приготовление градуировочных растворов нефтепродуктов в четыреххлористом углероде из трехкомпонентной смеси (ТКС)

Б.1 Приготовление смеси ТКС

В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ отбирают пипеткой 2,70 $см^3$ изооктана, 2,40 $см^3$ гексадекана и 1,40 $см^3$ бензола. Колбу закрывают пришлифованной пробкой и перемешивают.

Приготовленный ТКС отвечает следующему составу:
изооктан - 37,5 % масс.
гексадекан - 37,5% масс.
бензол - 25% масс.

Б.2 Раствор ТКС с массовой концентрацией 1,00 г/$дм^3$

Навеску ТКС массой 0,25г, взвешенную в стаканчике, переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, обмывают стаканчик 4-5 раз порциями (по 5 $см^3$) четыреххлористого углерода, доливают четыреххлористым углеродом до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой.

Раствор хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой при температуре 0 – 5 °С. Срок хранения раствора 6 месяцев.

Б.3 Раствор ТКС с массовой концентрацией 100 мг/$дм^3$

Отбирают 5,0 $см^3$ раствора ТКС (концентрация 1,00 г/$дм^3$), помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают.

Раствор хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой при температуре 0 – 5 °С. Срок хранения раствора 3 месяца.

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

№ 004/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в питьевых, поверхностных и сточных водах методом ИК-спектрометрии,

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

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

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:4.5-95 «Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в питьевых, поверхностных и сточных водах методом ИК-спектрометрии», 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.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО» **С.А. Хахалин**

Дата выдачи: 15.03.2011 г.

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

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 040-6055, 000-7817, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 004/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации нефтепродуктов в питьевых, поверхностных природных и сточных водах методом ИК-спектрометрии на 2 листах

1 Показатели точности измерений[1] приведены в таблице 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,05 до 0,1 включ.	21	42
Св. 0,1 до 1 включ.	17	34
Св. 1 до 25 включ.	13	26
Св. 25 до 50 включ.	7	14

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации нефтепродуктов

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации нефтепродуктов

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %			
		(от 0,05 - 0,1) мг/дм^3	(св. 0,1 - 1) мг/дм^3	(св. 1 - 25) мг/дм^3	(св. 25 - 50) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2, %	B	2,8	2,8	1,5	1,5
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	2,3	2,3	2,3	2,3
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], $u_r(\sigma_r)$, %	A	11	10	8	4
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{(пов)}$ ($\sigma_{(пов)}$), %	A	15	13	9,5	4,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	A	16	14	10	5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		21	17	13	7
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при $k = 2$, %		42	34	26	14

Примечания:

1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.

2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

---

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

[2] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.

[3] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 004/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации нефтепродуктов в питьевых, поверхностных природных и сточных водах методом ИК-спектрометрии на 2 листах

3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Таблица 3 - Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности P = 0,95,%			
		(от 0,05 - 0,1) мг/дм^3	(св. 0,1 - 1) мг/дм^3	(св. 1 - 25) мг/дм^3	(св. 25 - 50) мг/дм^3
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r			
		31	28	22	11
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R[4]			
		45	39	28	14

Эксперт в области аттестации
методик (методов измерений)
Сертификат № RUM 02.33.00389
Дата выдачи: 24.11.2009 г.

Т.Н. Попова

[4] Результаты измерений на идентичных образцах исследуемого объекта, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости (R) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это по экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики.

gost.e-ecolog.ru