ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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



С.А. Хахалин

2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНОЛА В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ПНД Ф 14.1:2:4.177-02

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2002 г.
(издание 2011 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит ФБУ «ФЦАО».

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФБУ «ФЦАО»).

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации фенола (гидроксибензол) в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газожидкостной хроматографии в диапазоне измерений от 0,5 до 200 мкг/дм^3 без предварительного разбавления и концентрирования пробы.

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

Данная методика предназначена для использования в аналитических лабораториях, осуществляющих анализ питьевых, природных и сточных (очищенных и неочищенных) вод.

2 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

2.1 Нормы погрешности измерений

В соответствии с ГОСТ 27384-2002 "Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств" относительная погрешность измерений массовой концентрации фенола в пробах питьевых, природных и сточных вод при доверительной вероятности Р=0,95 не должна превышать значений, указанных в таблице 1.

Таблица 1 - **Нормы погрешности измерений**

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Нормы погрешности измерений, $\pm \delta_н$, %
Питьевые воды	
от 0,5 до 5,0 вкл.	50
св. 5,0	35
Природные и сточные воды	
от 0,5 до 5,0 вкл.	60
св. 5,0	42

2.2 Приписанные характеристики погрешности измерений и ее составляющих

Методика измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 2.

Таблица 2 - **Диапазон измерений, значения показателей точности[1], правильности, повторяемости и воспроизводимости[2]**

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при доверительной вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
Питьевые, природные воды				
от 0,5 до 5,0 вкл.	9	17	20	39
св. 5,0 до 8,0 вкл.	8	11	13	25
св. 8,0 до 20,0 вкл.	4	8	11	19
св. 20,0 до 200 вкл.	3	3	8	10
Сточные воды				
от 0,5 до 8,0 вкл.	9	17	20	39
св. 8,0 до 25,0 вкл.	4	8	11	19
св. 25,0 до 200 вкл.	3	5	11	15

Значения показателя точности методики используют при:

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

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на бромировании фенола (гидроксибензол) в слабокислой среде, восстановлении непрореагировавшего брома раствором сернистокислого натрия, экстракции образовавшегося трибромфенола гексаном, с последующим определением фенола в виде трибромфенола в гексановом экстракте методом газожидкостной хроматографии с использованием электронозахватного детектора.

Для количественного расчета хроматограмм применяют метод абсолютной градуировки.

Для загрязненных вод предусмотрена предварительная отгонка фенола с водяным паром.

---

[1] соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата k=2.

[2] значение показателя воспроизводимости установлено на основе результатов межлабораторного эксперимента при первичной аттестации методики, свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 224.01.11.096/2006.

4 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ, РЕАКТИВАМ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

4.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование.

Хроматограф газовый с электронозахватным детектором "Хроматэк-Кристалл 5000". Регистрационный номер хроматографа № 18482-06 согласно Госреестра средств измерений, допущенных к применению в Российской Федерации.
Колонка насадочная стеклянная длиной 1м, внутренним диаметром 2-3 мм, заполненная хроматоном N-AW-DMCS или инертоном N-AW-DMCS зернением 0,125-0,160 мм или 0,16-0,20 мм с 5% содержанием Reoplex -400.
Весы лабораторные общего назначения высокого класса точности по ГОСТ Р 53228- 2008.
Микрошприц МШ-10, вместимостью 10мм^3 по ТУ 2.833.106.
Пипетки градуированные вместимостью 1; 2; 5; 10; 20 см^3 2 класса точности по ГОСТ 29227-91.
Колбы мерные вместимостью 50; 100; 200 см^3 2 класса точности по ГОСТ 1770-74
Цилиндры мерные вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 1770-74.
Пробирки стеклянные П4-25-14/23ХС по ГОСТ 25336-82.
Аппарат для перегонки фенола с паром:
- круглодонная колба для перегонки К-1-250-29/32 ТС по ГОСТ 25336-82;
- холодильник ХШ-3-200-14/23-ХС по ГОСТ 25336-82;
- переход П-1-29/32-14/23 по ГОСТ 25336-82;
- каплеуловитель КО-14/23-100 ХС.
- колба-приемник, колба коническая, К$_н$-2-100-34 ТХС ГОСТ 25336-82.

Хроматон N-AW-DMCS или Инертон N-AW-DMCS с зернением 0,125-0,160 мм; или 0,16-0,20 мм.
Колба плоскодонная П1-250-29/32 ТС ГОСТ 25336 -82
Компьютер персональный с программным обеспечением.
Песчаная баня.

4.2 Реактивы и государственные стандартные образцы (ГСО).

Кислота серная, хч	по ГОСТ 4204-77
Бром, хч	по ГОСТ 4109-79
Калий бромистый, хч	по ГОСТ 4160-74
Натрий сернистокислый, хч	по ГОСТ 195-77
Натрия гидроокись, хч	по ГОСТ 4328-77
Гексан, хч	по ТУ 6-09-3375-79

Хлороформ, хч по ТУ 6-09-4026-85
Вода бидистиллированная по ГОСТ Р 52501-2005
ГСО 7270-96 Государственный стандартный образец состава раствора фенола, с аттестованным значением массовой концентрации фенола 1 мг/см^3 с погрешностью аттестованного значения не более 1 % при доверительной вероятности P=0,95
Неподвижная жидкая фаза Reoplex-400 (Пропиленгликоль - 1, 2 – адипинат).
Азот газообразный по ГОСТ 9293-74.

Примечание – Допускается использование других средств измерений и вспомогательного оборудования, с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных. Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативной документации, в том числе импортных.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений массовой концентрации фенола соблюдают следующие требования:

5.1 При выполнении измерений соблюдают требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76 и ПОТ Р М-004-97, требования безопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.2 Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91, иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.3 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88.

5.4 Организация обучения специалистов безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

5.5 Соблюдают правила безопасной эксплуатации, транспортировки и хранения баллонов со сжатыми газами согласно ПНД Ф 12.13.1-02 и соответствующих внутренних нормативных документов по технике безопасности.

5.5 Утилизацию растворов и проб воды после выполнения измерений проводят в соответствии с нормативными документами, разработанными в организации.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста с высшим или средним специальным химическим образованием, имеющего опыт работы в химической лаборатории, владеющего методом

хроматографического анализа, знающего конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации соответствующего оборудования.

Специалист должен пройти соответствующий инструктаж, освоить метод в процессе тренировки, а также получить удовлетворительные результаты при проведении процедур оперативного контроля погрешности измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

температура воздуха	(20±5) °С
атмосферное давление	84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт. ст.)
влажность воздуха	не более 80 % при температуре 25 °С
напряжение в сети	(220±10) В
частота переменного тока	(50±1) Гц

7.2 При выполнении измерений соблюдают следующие условия хроматографического анализа:

температура колонки – 180 °С;
температура испарителя – 210 °С;
температура детектора -280 °С;
ориентировочное время удерживания фенола - 4'30";
объемная скорость газа-носителя (азота) - 50 $см^3$/мин.

8 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

8.1 Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб» и ГОСТ 51593-2000 «Вода питьевая. Отбор проб».

8.2 Пробы воды отбирают в стеклянные бутыли с притертыми или плотно завинчивающимися пробками. Объем отбираемой пробы воды для определения фенола должен быть не менее 0,5 $дм^3$.

8.3 Пробы анализируют не позднее, чем через 4 часа после отбора или в течение суток при условии хранения в холодильнике при температуре не выше 4 °С. Консервированную пробу (4 г гидроксида натрия на 1 $дм^3$ пробы) можно хранить в холодильнике при температуре не выше 4 °С в течение трех суток.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовку хроматографа, приготовление растворов, установление градуировочной характеристики, контроль стабильности градуировочной характеристики.

9.1 Подготовка сорбента и заполнение хроматографической колонки

Сорбент готовят следующим образом: необходимое количество взвешенного твердого носителя – хроматона или инертона помещают в колбу. Жидкую фазу Reoplex-400 в количестве 5 % от массы твердого носителя растворяют в хлороформе и переносят в колбу с твердым носителем. Общий объем раствора должен быть таким, чтобы носитель был покрыт им полностью.

Содержимое тщательно перемешивают в течение 10 минут, затем колбу нагревают на песочной бане до 80-90 °С до исчезновения запаха растворителя.

Колонку заполняют приготовленным сорбентом – хроматоном N-AW-DMCS или инертоном N-AW-DMCS с нанесенной на них жидкой фазой Reoplex-400 с массовой долей 5 %, тщательно уплотняя насадку с помощью вакуумного насоса и постукивания.

Заполненную колонку устанавливают в термостат хроматографа, не подсоединяя к детектору, и кондиционируют в токе газа-носителя (азота) с расходом 30 $см^3$/мин в следующем режиме: поднимают температуру от 40 до 200 °С со скоростью 4 °С/мин и термостатируют при температуре 200 °С в течение 24 часов.

Затем колонку охлаждают, подсоединяют к детектору, выводят хроматограф на рабочий режим и проверяют стабильность нулевой линии.

9.2 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

9.3 Приготовление растворов

9.3.1.Приготовление разбавленного (1:3) раствора серной кислоты

В термостойкий химический стакан помещают 60 $см^3$ бидистиллированной воды, при непрерывном помешивании приливают 20 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают. Срок хранения неограничен.

9.3.2 Приготовление 10%-ного раствора сернистокислого натрия

10,0 г сернистокислого натрия растворяют в 90 $см^3$ бидистиллированной воды. Срок хранения - 1 месяц.

9.3.3 Приготовление бромирующего реактива

В 80 $см^3$ бидистиллированной воды растворяют 20,0 г бромистого калия; к полученному раствору приливают 0,5 $см^3$ брома. Раствор хранят в темной склянке. Срок хранения – 1 месяц.

9.3.4 Приготовление градуировочных растворов фенола

В качестве основного градуировочного раствора используют ГСО состава раствора фенола с массовой концентрацией 1 мг/$см^3$.

Промежуточные градуировочные растворы с массовой концентрацией фенола 10 мг/$дм^3$ и 1 мг/$дм^3$ готовят последовательным разбавлением основного градуировочного раствора.

Промежуточный градуировочный раствор № 1

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 1 $см^3$ ГСО, доводят до метки бидистиллированной водой, перемешивают. Массовая концентрация фенола в растворе составляет 10 $мг/дм^3$. Раствор хранят в холодильнике не более 1 месяца.

Промежуточный градуировочный раствор № 2

Готовят из раствора № 1 путем разбавления. Для этого 10 $см^3$ раствора № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят бидистиллированной водой до метки. Массовая концентрация фенола в полученном растворе составляет 1 $мг/дм^3$. Раствор хранят в холодильнике не более двух недель.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 3.

Образцы для градуировки готовят непосредственно перед использованием. Для всех градуировочных растворов погрешности аттестованных значений массовой концентрации фенола, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 3 %.

Таблица 3 – **Приготовление градуировочных растворов фенола**

Компоненты	Объемы для приготовления градуировочных растворов, $см^3$	Массовая концентрация фенола в градуировочном растворе, $мкг/дм^3$
раствор № 1 бидистиллированая вода	2 до100	200
раствор № 1 бидистиллированая вода	0,75 до50	150
раствор № 1 бидистиллированая вода	1 до100	100 (раствор № 3)
раствор № 2 бидистиллированая вода	4 до100	40
раствор № 2 бидистиллированая вода	2 до 100	20
раствор № 2 бидистиллированая вода	1 до100	10
раствор № 3 бидистиллированая вода	4 до100	4
раствор № 3 бидистиллированая вода	2 до100	2
раствор № 3 бидистиллированая вода	1 до100	1
раствор № 3 бидистиллированая вода	1 до 200	0,5

При приготовлении градуировочных растворов используют пипетки и мерные колбы.

9.4 Установление градуировочной характеристики

9.4.1 В пробирки с притертой пробкой вместимостью 25 см^3 отбирают по 20 см^3 приготовленных градуировочных растворов фенола с массовыми концентрациями от 0,5 до 200 мкг/дм^3. В каждую пробирку добавляют по 2 см^3 бромирующего реактива и 0,4 см^3 разбавленной (1:3) серной кислоты. Избыток брома удаляют, добавив к раствору 0,4 см^3 10 %-го раствора сернистокислого натрия. После добавления каждого реактива содержимое пробирки тщательно перемешивают. Для экстракции образовавшегося в результате проведенной реакции трибромфенола в пробирку вносят пипеткой 2 см^3 гексана, пробирку энергично встряхивают в течение 30 секунд. После разделения слоев 3 мм^3 гексанового экстракта микрошприцем вводят в испаритель хроматографа.

9.4.2 В условиях в соответствии с п.7 гексановый экстракт хроматографируют трижды, рассчитывая каждый раз относительный градуировочный коэффициент (k) как отношение площади пика (S, мм^2 или ед. счета) к массовой концентрации фенола в градуировочном растворе (С, мкг/дм^3). Полученные значения градуировочного коэффициента усредняют.

Процедуру градуировки повторяют для каждого из 10-ти градуировочных растворов. При этом получают 10 значений относительных градуировочных коэффициентов. Эти значения усредняют и используют в качестве градуировочных коэффициентов при внесении в программное обеспечение прибора или расчете массовых концентраций по формуле (3).

Пример типовой хроматограммы фенола представлен в Приложении 1.

9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал или при смене партий реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 2 образцов из приведенных в п 9.3.4).

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

$$|\overline{X} - C| \leq K_{гр}\ , \qquad (1)$$

где $\overline{X}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации фенола в образце для градуировки, мкг/дм^3;

C – аттестованное значение массовой концентрации фенола в образце для градуировки, мкг/дм^3;

$K_{гр}$ - норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/дм^3.

$$K_{гр} = 0{,}01 \cdot C \cdot 1{,}96\ \sigma_{Rл} \qquad (2)$$

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

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

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

10 ПОРЯДОК ВЫПЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Вариант 1

В стеклянную пробирку с притертой пробкой вместимостью 25 см^3 помещают пипеткой 20 см^3 анализируемой воды и проводят анализ, как описано в п. 9.4.

10.2 Вариант 2

Для сточных вод необходимо проводить предварительную отгонку фенолов с водяным паром. В круглодонную колбу аппарата для отгонки фенола помещают 100 см^3 анализируемой воды, подкисляют ее несколькими каплями разбавленной серной кислоты до pH = 3-4 ед.pH, Колбу помещают на плитку, присоединяют каплеуловитель и холодильник. Когда объем отгона в приемной колбе составит примерно 75 см^3 (на колбе заранее следует сделать соответствующую метку), отгонку прекращают. Отогнанную воду переливают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки бидистиллированной водой. Из мерной колбы пипеткой отбирают 20 см^3 воды в стеклянную пробирку с притертой пробкой и проводят анализ, как описано в п. 9.4.

Выполнение измерений проводят в условиях в соответствии с п. 7. Определяемый компонент идентифицируют по времени удерживания. Время удерживания фенола приведено в п. 7.2.

Для количественного расчета хроматограмм применяют метод абсолютной градуировки.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Результат единичного определения – массовую концентрацию фенола в пробе – находят с помощью программного обеспечения прибора по градуировочному графику или по формуле:

$$X = \frac{S_x}{K} \qquad (3)$$

где X – массовая концентрация фенола в пробе, мкг/дм^3;

S_x – площадь пика на хроматограмме определяемого компонента в пробе, мм^2 или ед. счета;

k – градуировочный коэффициент, найденный в соответствии с п. 9.4.

11.2 За результат измерений массовой концентрации фенола в пробе ($\overline{X}$) принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 полученных в условиях повторяемости:

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

для которых выполняется следующее условие:

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

где r – значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений, % (таблица 4).

При невыполнении условия (5) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом расхождение ($X_{max} - X_{min}$) результатов четырех параллельных определений равно или меньше критического диапазона $CR_{0,95}(4)$, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значения критического диапазона для четырех результатов параллельных определений рассчитаны по формуле (6) и в относительных единицах приведены в таблице 4

$$CR_{0,95}(4) = Q(0{,}95; 4) \cdot \sigma_r, \qquad (6)$$

где Q(0.95;4) – коэффициент, зависящий от числа результатов единичных определений, полученных в условиях повторяемости и доверительной вероятности 0,95;

Q (0.95;4)=3,63;

σ_r – среднеквадратическое отклонение повторяемости, % (таблица 2).

Если расхождение ($X_{max} - X_{min}$) больше $CR_{0,95}$ (4), в качестве окончательного результата измерений может быть принята медиана четырех результатов параллельных определений. Кроме того, целесообразно выяснить причины появления неприемлемых результатов параллельных определений и устранить их.

Таблица 4 - **Диапазон измерений, значения пределов повторяемости, воспроизводимости и критического диапазона при доверительной вероятности P=0,95**

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов параллельных определений), r ,%	Критический диапазон (относительное значение допускаемого расхож-дения для четырех резуль-татов параллельных опре-делений), $CR_{0,95}$ (4),%	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости), R,%
Питьевые, природные воды			
от 0,5 до 5,0 вкл.	25	33	47
св. 5,0 до 8,0 вкл.	22	29	30
св. 8,0 до 20,0 вкл.	11	15	22
св. 20,0 до 200 вкл.	8	11	8
Сточные воды			
от 0,5 до 8,0 вкл.	25	33	47
св. 8,0 до 25,0 вкл.	11	15	22
св. 25,0 до 200 вкл.	8	11	14

11.3 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и МИ 2881-2004.

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006.

Результаты измерений массовой концентрации фенола в пробе $\overline{X}$, мкг/дм^3, представляют в виде (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего документа):

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ либо } \overline{X} \pm U,$$

где $\overline{X}$ – результат измерений массовой концентрации фенола в пробе, полученный в соответствии с процедурами раздела 11;

Δ – абсолютная погрешность измерений массовой концентрации фенола, мкг/дм^3, вычисляемая по формуле:

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}$$

где δ – относительная погрешность измерений массовой концентрации фенола, по таблице 2.

U – расширенная неопределенность при k = 2, мг/дм^3, вычисляемая по формуле:

$$U = 0{,}01 \cdot U_{отн} \cdot \overline{X}$$

где $U_{отн}$ – расширенная неопределенность (в относительных единицах) при k = 2 (таблица 2), %.

Примечание - Числовые значения результата измерений оканчиваются цифрой того же разряда, что и значение показателя точности методики измерений (абсолютной погрешности измерений массовой концентрации определяемого компонента).

Допустимо результат измерений представлять в виде:

$\overline{X} \pm \Delta_л$, мкг/дм^3,

при условии $\Delta_л < \Delta$, где $\Delta_л$ – значение показателя точности измерений (доверительные границы абсолютной погрешности измерений), установленное при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

$\overline{X} \pm U_л$, мкг/дм^3,

при условии $U_л < U$, где $U_л$ – значение расширенной неопределенности, установленное при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений в лаборатории.

Примечание - При необходимости (в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, раздел 5.2) для результата измерений $\overline{X}$ указывается количество параллельных определений и способ установления результата измерений.

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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

- оперативный контроль процедуры измерений;

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

13.2 Оперативный контроль процедуры измерений проводят на основе контроля внутрилабораторной прецизионности и погрешности.

13.2.1 Контроль внутрилабораторной прецизионности осуществляют путем сравнения результатов измерений массовой концентрации определяемого компонента в пробе, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела внутрилабораторной прецизионности ($R_л$), выраженного в единицах измеряемых содержаний.

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le 0{,}01 \cdot R_л \cdot \overline{\overline{X}}, \qquad (7)$$

где $\overline{X}_1$, $\overline{X}_2$ – результаты измерений массовой концентрации фенола в пробе, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, мкг/дм^3;

$\overline{\overline{X}}$ – среднее арифметическое значение результатов измерений массовой концентрации фенола в пробе, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности, мкг/дм^3;

$R_л$ – значение предела внутрилабораторной прецизионности, %.

Значение $R_л$ может быть приведено в Протоколе установленных показателей качества результатов анализа при реализации методики измерений в лаборатории.

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

13.2.2 Контроль погрешности с использованием метода добавок

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \overline{X}' - \overline{X} - C, \qquad (8)$$

где $\overline{X}'$ – результат контрольного измерения массовой концентрации фенола в пробе с известной добавкой, мкг/дм^3;

$\overline{X}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации фенола в рабочей пробе, мкг/дм^3;

С – величина добавки, мкг/дм^3.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле;

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\overline{X}'} + \Delta^2_{л,\overline{X}}}, \qquad (9)$$

где $\Delta_{л,\overline{X}}$, $\Delta_{л,\overline{X}}$ - значения характеристик погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации определяемого компонента в рабочей пробе с добавкой и в рабочей пробе соответственно, мкг/дм^3:

$$\Delta_{л,\overline{X}'} = 0{,}01 \cdot \delta_{л,\overline{X}} \overline{X}',$$

$$\Delta_{ч,\overline{X}} = 0{,}01 \cdot \delta_{ч,\overline{X}} \overline{X}.$$

$\delta_{л,\overline{X}'}$, $\delta_{ч,\overline{X}}$ - значения характеристик погрешности результатов анализа установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации определяемого компонента в рабочей пробе с добавкой и в рабочей пробе соответственно, в относительных процентах.

Примечание. – Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta_х$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

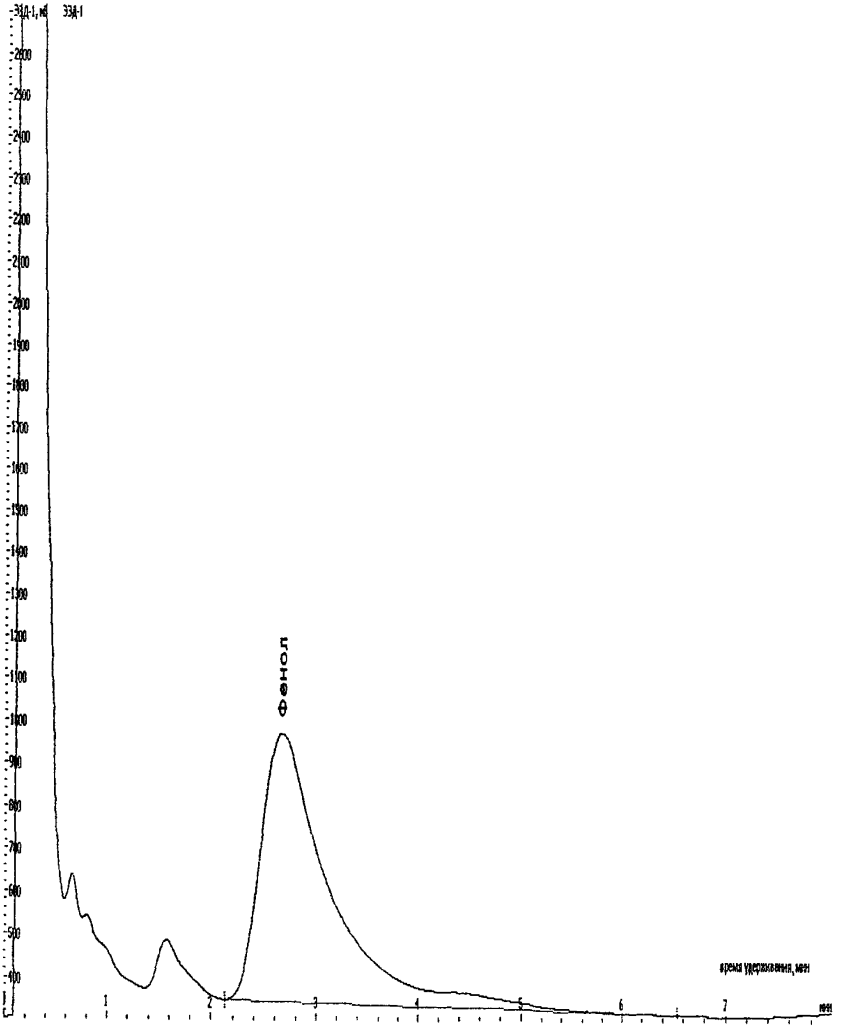
$$|K_к| \le K \qquad (10)$$

При невыполнении условия (10) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение 1

Пример типичной хроматограммы фенола



000130

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)
Государственный научный метрологический институт

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 224.0153/01.00258/2011

Методика измерений массовой концентрации фенола в пробах питьевых, природных
наименование методики (метода), включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
и сточных вод методом газожидкостной хроматографии,
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений

предназначенная для использования в аналитических лабораториях, осуществляющих
область использования
анализ питьевых, природных и сточных (очищенных и неочищенных) вод,

разработанная Центральной специализированной инспекцией аналитического контроля
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику (метод)
Министерства экологии и природных ресурсов Республики Татарстан (420061, Республика

Татарстан, г. Казань, ул. Космонавтов, 59а)

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:4.177-02 "Методика измерений массовой концентрации
обозначение и наименование документа, содержащего методику (метод), год утверждения, число страниц
фенола в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газожидкостной

хроматографии", год утверждения - 2011, на 15 стр.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с ФЗ № 102 "Об обеспечении единства измерений" и ГОСТ Р 8.563-2009.

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

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод)
нормативно-правовой документ в области обеспечения единства измерений (при наличии) и ГОСТ Р 8.563
измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 л.

Зам. директора по научной работе С.В.Медведевских

Зав. лабораторией В.И.Панева

Дата выдачи 25.05.2011

Рекомендуемый срок пересмотра методики (метода) измерений 25.05.2016

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: [illegible]

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству № 224.0153/01.00258/2011
об аттестации методики измерений массовой концентрации фенола в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газожидкостной хроматографии

на 2 листах

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

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости */ (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при доверительной вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности **/ (границы относительной погрешности при доверительной вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
Питьевые, природные воды				
от 0,5 до 5,0 вкл.	9	17	20	39
св. 5,0 до 8,0 вкл.	8	11	13	25
св. 8,0 до 20,0 вкл.	4	8	11	19
св. 20,0 до 200 вкл.	3	3	8	10
Сточные воды				
от 0,5 до 8,0 вкл.	9	17	20	39
св. 8,0 до 25,0 вкл.	4	8	11	19
св. 25,0 до 200 вкл.	3	5	11	15

*/ значение показателя воспроизводимости установлено на основе результатов межлабораторного эксперимента при первичной аттестации методики, свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 224.01.11.096/2006.

**/ соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата k=2.

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости, воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов параллельных определений), r ,%	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости), R,%
Питьевые, природные воды		
от 0,5 до 5,0 вкл.	25	47
св. 5,0 до 8,0 вкл.	22	30
св. 8,0 до 20,0 вкл.	11	22
св. 20,0 до 200 вкл.	8	8
Сточные воды		
от 0,5 до 8,0 вкл.	25	47
св. 8,0 до 25,0 вкл.	11	22
св. 25.0 до 200 вкл.	8	14

Старший инженер ФГУП «УНИИМ»,
эксперт-метролог (сертификат № RUM 02.33.00508) Ю.В. Канаева

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 измерений.

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

Старший инженер ФГУП «УНИИМ»,
эксперт-метролог (сертификат № RUM 02.33.00508) Ю.В. Канаева

Дата выдачи: 23.05.2011

gost.e-ecolog.ru