УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО
«Производственно-экологическое
предприятие «СИБЭКОПРИБОР»

Ю.Г. Василенко

20.05.2004

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ НЕФТЕПРОДУКТОВ И ЖИРОВ (ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ) В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

ФР.1.31.2006.02410

НОВОСИБИРСК
2004

gost.e-ecolog.ru

МВИ разработана
Испытательным аналитическим центром
Новосибирского института органической химии
имени Н.Н.Ворожцова СО РАН
и
Производственно-экологическим предприятием
"СИБЭКОПРИБОР" (г. Новосибирск),
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам
метрологической экспертизы материалов по разработке методики
Уральским научно-исследовательским институтом метрологии.

Свидетельство об аттестации методики № 224.01.05.235/2004.

Право тиражирования и реализации МВИ принадлежит
ООО "Производственно-экологическое предприятие
"СИБЭКОПРИБОР".

Адрес: 630058, г. Новосибирск, ул. Русская, д. 41
Телефон: (383) 333-74-58, 332-91-36, 333-82-66
Факс: (383) 333-74-58, 332-91-36
E-mail: gost.e-ecolog.ru
gost.e-ecolog.ru

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает ИК-спектрофотометрическую методику количественного химического анализа (КХА) проб питьевых, природных и очищенных сточных вод для определения в них массовой концентрации нефтепродуктов (НП) и жиров (Ж) при их совместном присутствии в диапазоне концентраций: НП – от 0,04 до 5,00 мг/дм^3, Ж – от 0,10 до 10,00 мг/дм^3.

Неионогенные ПАВ в концентрации менее 0,1 мг/дм^3 не мешают определению жиров.

2 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Метод основан на извлечении НП и Ж четыреххлористым углеродом из анализируемой пробы воды (при pH $\leq$ 2) посредством двукратной экстракции. Экстракт делят на две приблизительно равные части. В первой части экстракта определяют суммарную концентрацию НП и Ж. Вторую часть экстракта подвергают хроматографическому разделению в колонке, заполненной оксидом алюминия, и в элюате определяют массовую концентрацию НП. По разности результатов этих определений находят массовую концентрацию Ж в анализируемой пробе воды.

Количественное определение веществ проводят по интенсивности поглощения С-Н связей в инфракрасной области спектра (2930 $\pm$ 70) см$^{-1}$.

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

3.1 Методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости, правильности методики.

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), $\pm\delta$, %
нефтепродукты				
От 0,04 до 0,25 вкл.	10	18	9	37
Свыше 0,25 до 0,5 вкл	9	14	7	28
Свыше 0,5 до 5,0 вкл.	8	12	7	25
жиры				
От 0,1 до 0,5 вкл.	8	13	18	31
Свыше 0,5 до 10,0 вкл.	5	12	10	26

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

4 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений массовой концентрации НП и Ж используют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

4.1 Средства измерений

- Концентратомер КН-2,	ИШВЖ. 004 ТУ
КН-2м	ИШВЖ. 010 ТУ
- Государственный стандартный образец состава раствора НП в четыреххлористом углероде	ГСО 7822-2000
- Государственный стандартный образец состава тристеарина	ГСО 8126-2002
- Весы лабораторные ВЛР-200	по ГОСТ 24104
- Меры массы	по ГОСТ 7328
- Пипетки вместимостью 5, 10 $см^3$	по ГОСТ 29227
- Цилиндры мерные вместимостью 10, 25, 1000 $см^3$	по ГОСТ 1770
- Колбы мерные 2-50-2	по ГОСТ 1770

4.2 Вспомогательные устройства

- Шкаф сушильный общелабораторный, обеспечивающий поддержание температуры от 105 до 110 °С	
- Печь муфельная ПМ-8	по ТУ 79-337
- Установка из стекла для перегонки растворителей:	
- перегонная колба вместимостью 1 $дм^3$	по ГОСТ 25336
- дефлегматор елочный (длиной не менее 25 см)	по ГОСТ 25336
- холодильник ХПТ (длиной не менее 30 см)	по ГОСТ 25336
- плитка электрическая с закрытой спиралью	по ГОСТ 14919
- термометр лабораторный (от 0 до 100 °С, с ценой деления 0,1 °С)	по ГОСТ 28498
- Стаканы химические вместимостью 50 $см^3$	по ГОСТ 25336
- Стаканчик для взвешивания – (бюкс) высокий	по ГОСТ 25336
- Воронка лабораторная	по ГОСТ 25336
- Экстрактор ЭЛ-1	
- Воронка делительная 1,0 $дм^3$	по ГОСТ 25336

- Колонка хроматографическая – стеклянная трубка диаметром 7 мм длиной 200 мм, нижний конец оттянут до диаметра 1 – 2 мм
- Штатив для хроматографических колонок
- Эксикатор с силикагелем или обезвоженным хлористым кальцием по ГОСТ 25336
- Чашка фарфоровая по ГОСТ 9147
- Стеклянные палочки длиной 12 - 15 см
- Шпатель
- Стеклянные бутыли вместимостью 1 $дм^3$ с притертой пробкой для отбора и хранения проб.

4.3 Реактивы и материалы

- Четыреххлористый углерод, х.ч. по ГОСТ 20288
  или о.с.ч. или ТУ 6-09-3219
- Оксид алюминия, для хроматографии по ТУ 6-09-3916
  или ч.д.а. или ГОСТ 8136
  с размером зерен 0,10 – 0,25 мм (40 – 100 меш)
- Натрий сернокислый, безводный, ч. по ГОСТ 4166
- Кислота серная по ГОСТ 4204
- Кислота азотная по ГОСТ 4461
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709
- Стекловолокно по ГОСТ 10727
  или стекловата
- Бумага универсальная индикаторная для измерения pH

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.3.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

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 соблюдается по ГОСТ 12.1.019.

5.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ не должно превышать допустимых концентраций по ГОСТ 12.1.005.

5.4 Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и уложившегося в нормативы оперативного контроля процедуры анализа.

7 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Условия окружающей среды, при которых обеспечивается требуемая точность измерений, следующие:

- температура окружающего воздуха, °С — 20 ± 5;
- атмосферное давление, кПа (мм.рт.ст) — 97,3 – 104,6 (730 – 780);
- относительная влажность воздуха — не более 80 % (при t° = 25 °С);
- частота переменного тока, Гц — 50 ± 1;
- напряжение питания электросети, В — 220 ± 22.

8 ОТБОР ПРОБ

Общие требования к отбору проб – по ГОСТ Р 51592 и ГОСТ Р 51593. При отборе должен быть исключен захват пленки с поверхности воды.

Пробы воды отбирают в отожженные стеклянные бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Отобранные пробы не фильтруют и не делят.

Рекомендуемый отбираемый объем пробы в зависимости от предполагаемого содержания НП и Ж в воде должен соответствовать значениям, указанным в таблице 2.

Таблица 2 – Объем проб воды

Содержание, мг/дм^3	Объем пробы, дм^3
нефтепродукты	
От 0,04 до 1,0 вкл.	1,00 ± 0,10
Свыше 1,0 до 5,0 вкл.	0,50 ± 0,05
жиры	
От 0,1 до 1,0 вкл.	1,00 ± 0,10
Свыше 1,0 до 10,0 вкл.	0,50 ± 0,05

Экстракцию проводят не позднее 3 часов после отбора пробы. Сорбированные на стенках бутыли НП и Ж должны быть смыты растворителем, который затем используют для экстракции. При невозможности проведения экстракции в течение этого срока пробу консервируют добавлением смеси серной кислоты и четыреххлористого углерода из расчета 1 см^3 концентрированной серной кислоты и 2,0 – 3,0 см^3 четыреххлористого углерода на 1 дм^3 пробы. При экстракции эти объемы следует учитывать. Допускается добавление консервантов в пустую емкость до отбора пробы. Законсервированные пробы можно хранить при температуре 3 – 5 °С не более 72 часов.

При отборе проб составляют сопроводительный документ, в котором указывают:

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

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Подготовка посуды

При выполнении измерений массовой концентрации НП и Ж необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды.

Используемую посуду следует тщательно вымыть и ополоснуть не менее двух раз дистиллированной водой и высушить. Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированные серную и азотную кислоты. *Запрещается использовать для мытья все виды синтетических моющих средств!*

Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения НП и Ж. *Категорически запрещается смазывать шлифы и краны делительных воронок всеми видами смазок!*

9.2 Подготовка реактивов и материалов

9.2.1 Подготовка четыреххлористого углерода

Проверяют чистоту каждой партии четыреххлористого углерода в соответствии с руководством по эксплуатации концентратомера КН-2, КН-2м. В кювету заливают чистый четыреххлористый углерод и помещают в прибор. На табло появится цифровое показание, характеризующее чистоту четыреххлористого углерода. Если это показание лежит *в пределах от –10,0 до 20,0 мг/дм^3*, то четыреххлористый углерод пригоден для работы. В противном случае выполняют очистку растворителя следующим образом.

В экстрактор или делительную воронку вместимостью 1 дм^3 помещают около 0,4 дм^3 четыреххлористого углерода, добавляют 0,5 дм^3 дистиллированной воды и перемешивают в течение 1 минуты. Слой четыреххлористого углерода сливают в колбу. Процедуру повторяют с новой порцией дистиллированной воды.

К промытому четыреххлористому углероду добавляют около 10 г безводного сульфата натрия и, периодически перемешивая, выдерживают 10 – 15 минут. Обезвоженный четыреххлористый углерод декантируют в перегонную колбу и перегоняют при температурном интервале от 76 до 78 °С, собирая отдельно первые 50 – 60 см^3 (затем отбрасывают),

основную фракцию (собственно очищенный четыреххлористый углерод) и оставляя в перегонной колбе около 50 $см^3$ четыреххлористого углерода.

Для приготовления растворов по 9.3, проведения калибровки прибора по 9.5, а также разбавления анализируемого раствора при измерении концентраций по 10.3 следует использовать четыреххлористый углерод, дополнительно пропущенный через хроматографическую колонку с оксидом алюминия, подготовленным по 9.2.2.

9.2.2 Подготовка оксида алюминия 2-ой степени активности

Сорбент просеивают через сито и используют мелкую фракцию. Оксид алюминия прокаливают в фарфоровой или кварцевой чашке в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 4 часов, остужают до 150 °С, после чего помещают в эксикатор и охлаждают до комнатной температуры.

Если при прокаливании оксид алюминия приобретает желтый цвет, то он непригоден для использования. Срок хранения прокаленного оксида алюминия в плотно закрытой таре составляет один месяц.

Перед использованием необходимое количество прокаленного оксида алюминия взвешивают, добавляют 3 % (по массе) дистиллированной воды, плотно закрывают, встряхивают несколько минут и выдерживают в течение суток при комнатной температуре.

9.2.3 Подготовка безводного сульфата натрия

Перед употреблением безводный сульфат натрия высушивают при температуре 105 – 110 °С в течение 8 часов в сушильном шкафу, охлаждают и хранят в эксикаторе. Срок хранения составляет 1 месяц.

9.2.4 Подготовка стекловолокна или стекловаты

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

Примечание – Допускается использование ваты медицинской по ГОСТ 5556 (хлопковой, не синтетической!). Перед использованием вату тщательно промывают четыреххлористым углеродом и высушивают при комнатной температуре.

9.2.5 Подготовка хроматографических колонок

В нижнюю часть вымытой и высушенной колонки помещают комочек стекловолокна или стекловаты. Затем в колонку засыпают 3 г оксида алюминия (подготовленного по 9.2.2) и вновь помещают слой стекловолокна или стекловаты (0,5 см). Оксид алюминия используют в колонке однократно.

9.2.6 Регенерация четыреххлористого углерода

Сливы четыреххлористого углерода, образующиеся в процессе подготовки прибора к работе, ополаскивания посуды при подготовке и в ходе определения, а также после анализа проб, собирают в склянку для слива. При накоплении достаточного количества сливов выполняют очистку растворителя одним из следующих методов:

- в соответствии с «Руководством по проведению адсорбционной очистки отходов четыреххлористого углерода»;
- после осушки сульфатом натрия перегоняют, собирая среднюю фракцию.*

Проверяют чистоту получаемого четыреххлористого углерода аналогично 9.2.1 и, в случае необходимости, повторяют очистку.

9.2.7 Подготовка животного жира

Животный жир используется в случае отсутствия ГСО 8126-2002 состава тристеарина.

Навеску 5 г животного жира (лучше говяжьего) растворяют в 50 $см^3$ четыреххлористого углерода. Полученный раствор фильтруют через слой стекловолокна или стекловаты (подготовленных по 9.2.4), а затем упаривают. Полученный очищенный жир используют для приготовления растворов по 9.3 аналогично ГСО.

* Сливы четыреххлористого углерода, содержащие ГСО НП (углеводородов), перегонке не подлежат!

9.3 Приготовление растворов

Основной раствор НП в четыреххлористом углероде готовят из ГСО 7822-2000 состава раствора НП (углеводородов) в четыреххлористом углероде**. Для этого ГСО состава раствора НП из ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, затем ампулу тщательно промывают 5 раз четыреххлористым углеродом порциями по 3 $см^3$, сливая в мерную колбу, и затем доводят объем раствора в колбе до метки четыреххлористым углеродом. Раствор перемешивают и хранят в холодильнике при температуре 0 – 5 °С не более 6 месяцев. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 30 минут.

Массовая концентрация НП в полученном растворе составляет 1000 $мг/дм^3$.

Относительная погрешность приготовления – 0,6 %.

Основной раствор тристеарина в четыреххлористом углероде: 50 мг ГСО 8126-2002 состава тристеарина помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и растворяют в четыреххлористом углероде, затем доводят объем раствора в колбе до метки четыреххлористым углеродом, перемешивают.

Основной раствор можно хранить при температуре 0 – 5 °С в течение 6 месяцев. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 30 минут.

Массовая концентрация тристерина в полученном растворе составляет 1000 $мг/дм^3$. Относительная погрешность приготовления –2,5 %.

Основные растворы НП и тристеарина используют в качестве добавки при контроле качества результатов измерений по 15.

Рабочий раствор НП в четыреххлористом углероде готовят разбавлением основного раствора НП. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят пипеткой 5,0 $см^3$ основного раствора НП и доводят объем раствора в колбе до метки четыреххлористым углеродом. Раствор перемешивают и хранят в холодильнике при температуре 0 – 5 °С не более 2 месяцев. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 30 минут.

** Допускается использование ГСО состава раствора НП (углеводородов) в четыреххлористом углероде другого типа с аналогичными метрологическими характеристиками. В этом случае основной раствор готовят в соответствии с инструкцией по применению используемого ГСО.

Массовая концентрация НП в полученном растворе составляет 100 мг/дм^3. Относительная погрешность приготовления – 0,7%.

Градуировочные растворы НП в четыреххлористом углероде готовят непосредственно перед использованием путем разбавления рабочего раствора НП. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 см^3 вносят пипеткой последовательно 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 25,0 см^3 рабочего раствора НП и доводят объемы растворов в колбах до метки четыреххлористым углеродом. Растворы тщательно перемешивают.

Массовая концентрация НП в полученных растворов составляет 2, 5, 10, 20, 50 мг/дм^3 соответственно. Относительная погрешность приготовления не превышает 2,5 %. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 30 минут.

Градуировочные растворы тристеарина в четыреххлористом углероде готовят непосредственно перед использованием путем разбавления основного раствора тристеарина. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 см^3 последовательно помещают 0,5; 1,5; 2,5; 4; 5 см^3 основного раствора тристеарина и доводят до метки четыреххлористым углеродом.

Массовая концентрация тристеарина в полученных растворах составляет 10, 30, 50, 80, 100 мг/дм^3 соответственно.

Относительная погрешность δ (P = 0,95) градуировочных растворов тристеарина, обусловленная процедурой приготовления, не превышает 3,5 %. Растворы можно хранить при температуре 0 – 5 °С в течение 3 месяцев. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 30 минут.

Градуировочные растворы используют для контроля работоспособности концентратомера в области измеряемых значений массовых концентраций НП и Ж.

9.4 Подготовка и использование концентратомера

Подготовку концентратомера к работе и его использование осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Экстракция

Пробу анализируемой воды полностью переносят в делительную воронку соответствующей вместимости, приливают разбавленную (1:9) серную кислоту до pH ≤ 2 (контролируют по индикаторной бумаге). Если проба воды была предварительно законсервирована в соответствии с 8, то серную кислоту не добавляют. Сосуд, в котором находилась проба, тщательно ополаскивают 5 $см^3$ четыреххлористого углерода и выливают растворитель в делительную воронку. Добавляют туда еще 5 $см^3$ четыреххлористого углерода (с учетом консервации по 8 общий объем четыреххлористого углерода должен быть 10 $см^3$). Выполняют экстракцию, встряхивая делительную воронку не менее 10 минут, затем отстаивают в течение 10 минут. После расслоения фаз нижний слой (экстракт) сливают в колбу. Повторяют экстракцию с новой порцией четыреххлористого углерода объемом 10 $см^3$. Затем экстракты объединяют и подвергают обработке по 10.2 или оставляют на хранение. Экстракт допускается хранить в течение 1 недели при температуре 3 – 4 °С. Объем анализируемой пробы воды измеряют мерным цилиндром.

Допускается выполнять экстракцию в экстракторах, входящих в комплект прибора. В этом случае руководствуются соответствующими инструкциями по эксплуатации. При проведении экстракции в экстракторе необходимо следить, чтобы экстрагент равномерно распределился по всей пробе воды, скорость вращения мешалки должна равняться либо превышать 2500 об./мин., время экстракции – 5 мин.

10.2 Обработка экстракта

Экстракт сушат безводным сульфатом натрия (не менее 4 г), подготовленным по 9.2.3, в течение 10 минут, добавляя его в стаканчик небольшими порциями при перемешивании содержимого стеклянной палочкой. После завершения процесса осушки экстракт сливают в мерный цилиндр вместимостью 25 $см^3$, затем делят его на две приблизительно равные части (экстракт № 1 и экстракт № 2).

Экстракт № 1 заливают в измерительную кювету, которую предварительно ополаскивают этим раствором, и проводят измерение суммарной концентрации НП и Ж в соответствии с 10.3.

Экстракт № 2 пропускают через хроматографическую колонку с оксидом алюминия, подготовленную по 9.2.5 следующим образом. В хроматографическую колонку наливают 3 $см^3$ четыреххлористого углерода для смачивания. Как только четыреххлористый углерод впитается в оксид алюминия, пропускают экстракт № 2 через хромотографическую колонку. Первые 3 $см^3$ элюата отбрасывают, а оставшуюся часть элюата собирают в мерный цилиндр вместимостью 10 – 25 $см^3$.

10.3 Проведение измерений

Проведение измерений осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации концентратомера.

Анализируемый раствор (экстракт № 1 или элюат, полученные по 10.2) заливают в кювету и устанавливают в прибор. Измеряют концентрацию, считывая показания прибора.

В случае если концентрация анализируемого раствора превышает верхнюю границу диапазона измерений прибора, то разбавляют раствор четыреххлористым углеродом, подготовленным по 9.2.1. Затем раствор заливают в кювету, которую предварительно ополаскивают этим раствором, устанавливают в прибор и производят измерение.

11 ОПРЕДЕЛЕНИЕ НП И Ж В ХОЛОСТОЙ ПРОБЕ

Определение массовой концентрации НП и Ж в холостой пробе выполняют одновременно с анализом серии проб. Для этого берут 20 $см^3$ четыреххлористого углерода и обрабатывают, как описано в 10.2.

Результаты анализа холостой пробы учитывают при расчете концентрации НП и Ж в пробе.

Анализ холостой пробы проводят также при использовании новой партии реактивов.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

12.1 Массовую концентрацию X_1, мг/дм^3, экстрагированных веществ (НП и Ж) в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X_1 = \frac{X_{изм}^{1} \cdot V_{эк} \cdot K_1}{V_{пр}}, \quad (1)$$

где $X_{изм}^{1}$ – суммарная массовая концентрация НП и Ж, измеренная на приборе в экстракте № 1 за вычетом результата измерения соответствующей холостой пробы, мг/дм^3;

$V_{эк}$ – объем четыреххлористого углерода, использованного для проведения экстракции ($V_{эк}$ = 20 см^3);

K_1 – коэффициент разбавления, т.е. соотношение объемов мерной колбы и аликвоты экстракта № 1 (учитывается при его разбавлении по 10.3);

$V_{пр}$ – объем анализируемой пробы воды, см^3.

12.2 Массовую концентрацию X_2 (мг/дм^3) НП в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X_2 = \frac{X_{изм}^{2} \cdot V_{эк} \cdot K_2}{V_{пр}}, \quad (2)$$

где $X_{изм}^{2}$ – массовая концентрация НП, измеренная на приборе в элюате за вычетом результата измерения соответствующей холостой пробы, мг/дм^3;

$V_{эк}$ – объем четыреххлористого углерода, использованного для проведения экстракции ($V_{эк}$ = 20 см^3);

K_2 – коэффициент разбавления, т.е. соотношение объемов мерной колбы и аликвоты элюата (учитывается при его разбавлении по 10.3);

$V_{пр}$ – объем анализируемой пробы воды, см^3.

12.3 Массовую концентрацию X, мг/дм^3, Ж в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = X_1 - X_2, \quad (3)$$

где X_1 – суммарная массовая концентрация НП и Ж, рассчитанная по формуле (1), мг/дм^3;

X_2 – массовая концентрация НП, рассчитанная по формуле (2), мг/дм^3.

12.4 За результат измерения массовой концентрации НП, Ж принимают среднее арифметическое значение X (мг/дм^3) двух результатов параллельных определений (X_1, X_2), расхождение между которыми для диапазона не должно превышать предела повторяемости – r. Значения предела повторяемости (r) для двух результатов параллельных определений приведены в таблице 3.

При превышении предела повторяемости (r) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом размах ($X_{max} - X_{min}$) четырех результатов параллельных определений равен или меньше критического диапазона $CR_{0,95}(4)$, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение четырех результатов параллельных определений. Значения $CR_{0,95}$ приведены в таблице 3.

Если размах ($X_{max} - X_{min}$) > $CR_{0,95}(4)$, то в качестве окончательного результата измерения может быть принята медиана результатов четырех определений. Кроме того, целесообразно выяснить причины появления неприемлемых результатов параллельных определений.

Таблица 3 – Диапазон измерений, значения предела повторяемости и критического диапазона при доверительной вероятности P = 0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Относительное значение критического диапазона четырех результатов параллельных определений, $CR_{0,95}(4)$ %
нефтепродукты		
От 0,04 до 0,25 вкл.	28	36
Свыше 0,25 до 0,5 вкл.	25	33
Свыше 0,5 до 5,0 вкл.	22	29
жиры		
От 0,1 до 0,5 вкл.	22	29
Свыше 0,5 до 10,0 вкл.	14	18

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения ($\overline{X}$), мг/дм^3, в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде

$$\overline{X} \pm \Delta, \quad P = 0{,}95, \tag{4}$$

где $\Delta = 0.01 \cdot \delta \cdot \overline{X}$, ($\overline{X}$ – массовая концентрация НП или Ж в пробе), значения δ приведены в таблице 1.

Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_л, \quad P = 0{,}95 \quad \text{при условии } \Delta_л < \Delta, \tag{5}$$

где $\overline{X}$ – результат измерения, полученный в соответствии с прописью методики;

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

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 измерений.

14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

14.1 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 общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости (R) приведены в таблице 4.

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

Таблица 4 – Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P = 0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R
нефтепродукты	
От 0,04 до 0,25 вкл.	50
Свыше 0,25 до 0,5 вкл.	39
Свыше 0,5 до 5,0 вкл.	34
жиры	
От 0,1 до 0,5 вкл.	36
Свыше 0,5 до 10,0 вкл.	34

15 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратичного отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

15.2 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

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

16.2.2 Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = | \overline{X'} - \overline{X} - С_д | , \quad (6)$$

где $\overline{X'}$ – результат контрольного измерения содержания определяемого компонента (НП или Ж) в пробе с добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости r;

$\overline{X}$ – результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе (НП или Ж) – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости r. Значение r приведено в таблице 3;

$С_д$ – величина добавки (НП и Ж).

15.2.2 Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{л,\overline{X'}})^2 + (\Delta_{л,\overline{X}})^2} , \quad (7)$$

где $\Delta_{л,\overline{X'}}(\Delta_{л,\overline{X}})$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики,

соответствующее содержанию компонента НП или Ж в пробе с добавкой (рабочей пробе соответственно).

Значение характеристики погрешности рассчитывают по формуле

$$\Delta_{л,\overline{X}'}(\Delta_{л,\overline{X}}) = 0{,}01 \cdot \delta_л \overline{X}'(\overline{X}), \qquad (8)$$

где $\delta_л$ – относительное значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное в лаборатории при реализации методики установлены в лаборатории.

15.2.3 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия

$$K_к \leq K. \qquad (9)$$

При невыполнении условия (9) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (9) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

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

2584

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.05.59/2009

Методика выполнения измерений массовых концентраций нефтепродуктов и жиров
(наименование измеряемой величины; объекта)
(при их совместном присутствии) в питьевых, природных и очищенных сточных водах
(и метода измерений)
методом ИК-спектрофотометрии на концентратомере КН-2м,
разработанная ООО "Производственно-экологическое предприятие «СИБЭКОПРИБОР"
(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 экспериментальные 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: 10.06.2009

Срок действия: 10.06.2014

МП

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

МЕТРОН

Приложение к свидетельству об аттестации № 223.1.01.05.59 /2009
методики выполнения измерений массовых концентраций нефтепродуктов и жиров (при их совместном присутствии) в питьевых, природных и очищенных сточных водах методом ИК-спектрофотометрии

1 Диапазон измерений, значения показателей точности[1], повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n=1), σ_R, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n=2), $\sigma_{R\bar{x}}$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0 95 и n=1), ± δ,%	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0 95 и n=2), $\pm\delta_{\bar{x}}$,%
Нефтепродукты (питьевые, природные и очищенные сточные воды)					
от 0,04 до0,25 включ.	10	18	16	36	32
св.0,25 « 0,5 «	9	14	12	28	24
« 0,5 « 5 «	8	12	10	24	20
Жиры (питьевые воды)					
от 0,1 до 0,5 включ.	8	12,5	11	25	22
св. 0,5 « 10 «	5	10	9	20	18
Жиры (природные и очищенные сточные воды)					
от 0,1 до 0,5 включ.	8	13	12	32	30
св. 0,5 « 10 «	5	12	11	26	24

Примечание – n - количество результатов параллельных определений, необходимых для получения окончательного результата измерений

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости, воспроизводимости и критической разности при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами измерений, полученными в разных лабораториях при $n_1 = n_2 = 1$), R, %	Критическая разность (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях при $n_1 = n_2 = 2$) $CD_{0,95}$, %
Нефтепродукты (питьевые, природные и очищенные сточные воды)			
От0,04 до 0,25включ.	28	50	45
св.0,25 « 0,5 «	25	39	34
« 0,5 « 5 «	22	34	28
Жиры (питьевые воды)			
от 0,1 до 0,5 включ.	22	35	31
св. 0,5 « 10 «	14	28	25
Жиры (природные и очищенные сточные воды)			
от 0,1 до 0,5 включ.	22	36	34
св. 0,5 « 10 «	14	34	31

Примечание - n_1 - количество результатов параллельных определений, полученных в первой лаборатории; n_2 - количество результатов параллельных определений, полученных во второй лаборатории.

3 Контроль стабильности результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости и промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности, организуют и проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Периодичность получения результатов контрольных процедур и формы их регистрации приводят в документах лаборатории, устанавливающих порядок и содержание работ по организации методов контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории.

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

[1] Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2

gost.e-ecolog.ru