

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
ШИТЬЕВЫХ, 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.)

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: info@fcao.ru, www.fcao.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/дм³.

Если массовая концентрация нефтепродуктов в анализируемой пробе превышает 50 мг/дм³, 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 измерений¹ – 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, <i>u</i> , %	Расширенная относительная неопределенность ² , <i>U</i> при коэффициенте охвата <i>k</i> = 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 конкретной 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 Р = 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°C.

Сушильный шкаф с терморегулятором и термометром до 200°C.

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).

П р и м е ч а н и я.

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 притертymi пробками или винтовыми пробками с одноразовыми прокладками из фольги вместимостью 500, 1000, 2000 см³ 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.

П р и м е ч а н и я .

1 Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалифициации 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 количественным 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 $(20\pm5)^\circ\text{C}$;
атмосферное давление $(84,0\text{--}106,7)$ кПа $(630\text{--}800)$ мм рт.ст);
относительная влажность не более 80% при $t=25^\circ\text{C}$;
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 реагентов 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 отобранный 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 притертymi 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 см³ концентрированной кислоты и 10±0,05 см³ четыреххлористого углерода на 1 дм³ пробы). При экстракции этот объем 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 реагентов 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/дм³", 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°C 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 °C 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 ГСО³

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 см³ четыреххлористого углерода (CCl₄) и добавляют этот растворитель в экстрактор. Прибавляют еще 20 см³ CCl₄ в экстрактор (если проба была законсервирована CCl₄, то добавляют его столько, чтобы общее количество CCl₄ было 30 см³) и включают экстрактор на 4 мин, отстаивают эмульсию в течение 10 мин. После расслоения эмульсии нижний слой сливают в цилиндр вместимостью 100 см³. Экстракт сушат безводным сульфатом натрия в течение 30 мин (не менее 5 г сульфата натрия на 30 см³ экстракта) до его осветления, после чего экстракт осторожно декантируют в цилиндр вместимостью 50 см³.

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 см³ четыреххлористого углерода для смачивания. Как только четыреххлористый углерод впитается в оксид алюминия, выливают экстракт тремя порциями приблизительно по 10 см³. Необходимо следить, чтобы уровень жидкости не опускался ниже слоя оксида алюминия. После прохождения пробы в колонку вливают дополнительно 5 см³ четыреххлористого углерода, которым предварительно ополаскивают стенки цилиндра. Элюат собирают в цилиндр вместимостью 50 см³, причем первые 4 см³ элюата отбрасывают. Измеряют объем элюата. Элюат заливают в кювету и устанавливают в прибор.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию нефтепродуктов, X (мг/дм³) вычисляют по формуле:

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

где C_{изм} - содержание нефтепродуктов в элюате, измеренное на приборе, мг/дм³;

B - объем элюата, дм³,

V - объем пробы воды, взятой для определения, дм³;

K - коэффициент разбавления элюата.

При необходимости за результат измерения X_{ср} принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X₁ и X₂

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

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{\text{ср}} \quad (3)$$

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

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

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %
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/дм³,

где X – результат измерений массовой концентрации, установленный по п.10, мг/дм³;

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: $X \pm 0,01 \cdot U_s \cdot X$, мг/дм³, Р=0,95, при условии $U_s < U$, где U_s – значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата 2), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

П р и м е ч а н и е.

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 дистиллиированную 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_k с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = | C_{\varphi} - C | \quad (4)$$

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

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2\sigma_{\text{пром}} , \quad (5)$$

где $\sigma_{\text{пром}}$ - стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации нефтепродуктов в образце для контроля, мг/дм³.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_e \leq K \quad (6)$$

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 $P=0,95$

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, u_r (σ_r), %	A	11	10	8	4
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности ⁴ , $u_{(TOE)}$ ($\sigma_{(TOE)}$), %	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, ($U_{\text{омн.}}$) при $k = 2$, %		42	34	26	14
П р и м е ч а н и я.					
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 см³ отбирают пипеткой 2,70 см³ изооктана, 2,40 см³ гексадекана и 1,40 см³ бензола. Колбу закрывают притертованной 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/дм³

Навеску ТКС массой 0,25г, взвешенную в стаканчике, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, обмывают стаканчик 4-5 раз порциями (по 5 см³) 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/дм³

Отбирают 5,0 см³ раствора ТКС (концентрация 1,00 г/дм³), помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, 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.

разработана 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 (и) 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 | (495) 943-29-42/4006-6000

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 измерений¹ 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, $u_r (\sigma_r)$, %	A	11	10	8	4
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности ³ , $u_{\text{пром}} (\sigma_{\text{пром}})$, %	A	15	13	9,5	4,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R (\sigma_R)$, %	A	16	14	10	5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c , %		21	17	13	7
Расширенная относительная неопределенность, $(U_{\text{ши}})$ 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 цистерновых,
 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	\bar{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 проверено по экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики.