ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.454-2006

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ИК-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ростов-на-Дону
2006

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт»

2 РАЗРАБОТЧИКИ А.Г.Страдомская, д-р х.н., И.А.Рязанцева .

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета.

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 25 сентября 2006 г.

5 АТТЕСТОВАН ГУ «Гидрохимический институт», свидетельство об аттестации № 108.24-2005 от 15.10. 2005.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.454-2006 от 20.10.2006 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.24.454-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтяных компонентов в водах с использованием тонкослойной хроматографии в сочетании с ИК-фотометрией и люминесценцией»

Введение

Нефть и нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных в глобальном масштабе и опасных веществ, вызывающих тяжелые экологические последствия при загрязнении ими водных объектов.

Основными источниками поступления нефти и нефтепродуктов в водные объекты являются сточные воды предприятий нефтеперерабатывающей, нефтедобывающей, химической, металлургической и других отраслей промышленности; нефтепродукты часто попадают в воду в результате аварий при перевозке их водным путем и в результате интенсивного судоходства, а также с хозяйственно-бытовыми сточными водами.

Содержание нефтепродуктов в поверхностных водах суши колеблется в широких пределах - от отсутствия до 1-2 мг/дм^3 и более в загрязненных водах.

Нефть и продукты ее переработки представляют собой чрезвычайно сложную, непостоянную и разнообразную смесь компонентов, в основными из которых являются углеводороды (алифатические, нафтеновые, ароматические) и окисленные гетероциклические соединения – смолы и асфальтены (далее - смолистые компоненты). Указанные компоненты нефти обладают разными устойчивостью, опасностью для экосистемы и физико-химическими свойствами, определяющими особенности их поведения в водном объекте.

При хроническом загрязнении водных объектов тяжелыми нефтями и продуктами их переработки смолистые компоненты могут накапливаться в водной толще, а особенно в донных отложениях, и их доля в общей сумме нефтяных компонентов становится выше, чем в исходном продукте (50 % и более). В этом случае корректная оценка уровня нефтяного загрязнения водных объектов может быть получена лишь на основании учета всех основных компонентов нефти (углеводородов, смол и асфальтенов).

Многие компоненты нефти и нефтепродуктов обладают высокой токсичностью, а также проявляют мутагенные и канцерогенные свойства, что губительно сказывается на условиях обитания всего гидробиологического сообщества.

Этим обусловлены довольно жесткие требования к содержанию их в природных водах.

Для водных объектов рыбохозяйственного назначения предельно допустимая концентрация (ПДК) нефти и нефтепродуктов в растворенном и эмульгированном состоянии составляет 0,05 мг/дм ^{3}. Для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения установлены ПДК на нефть многосернистую 0,1 мг/дм ^{3}, прочие нефти - 0,3 мг/дм ^{3}.

При определении нефтяных углеводородов в незагрязненных природных водах следует иметь в виду возможность включения в их состав биогенных углеводородов, образующихся в процессе прижизненного и посмертного выделения из растительных и животных водных организмов.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ИК-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Дата введения 2006-12-20

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации основных нефтяных компонентов – углеводородов и смолистых компонентов (смол и асфальтенов) в пробах природных и очищенных сточных вод. Диапазон измеряемых массовых концентраций углеводородов составляет от 0,05 до 1,0 мг/дм^3, смолистых компонентов от 0,01 до 0,3 мг/дм^3.

Допускается выполнение измерений в пробах воды с массовой концентрацией углеводородов и смолистых компонентов превышающей 1,0 мг/дм^3 и 0,3 мг/дм^3, соответственно, при использовании уменьшенной аликвоты пробы или разбавлении элюата.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, А.3 и Б.3.

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией углеводородов и смолистых компонентов свыше 1,0 мг/дм^3 и 0,3 мг/дм^3 соответственно, при разбавлении элюата или уменьшении объема анализируемой пробы погрешность измерения не превышает значений, рассчитанных по зависимости, приведенной в таблице 1.

Предел обнаружения углеводородов ИК-фотометрическим методом 0,03 мг/дм^3. Предел обнаружения углеводородов и смолистых компонентов люминесцентным методом 0,04 мг/дм^3 и 0,005 мг/дм^3 соответственно.

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений массовой концентрации X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
Углеводороды (ИК-фотометрический метод)				
От 0,05 до 0,20 включ.	0,01	0,01	0,01	0,03
Свыше 0,20 до 0,60 включ.	0,01+0,051·X	0,01+0,076·X	0,01+0,069·X	0,01+0,16·X
Свыше 0,60	0,05·X	0,08·X	0,08·X	0,17·X
Углеводороды (люминесцентный метод)				
От 0,05 до 1,00 включ.	0,01+0,10·X	0,01+0,12·X	0,01+0,09·X	0,021+0,25·X
Смолистые компоненты (люминесцентный метод)				
От 0,010 до 0,300 включ.	0,001+0,051·X	0,002+0,077·X	0,001+0,041·X	0,003+0,16·X

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

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

4:1.1 Флюориметр лабораторный («Квант-5», «Квант-7», «Флюорат-02»

4.1.2 ИК-спектрофотометр или ИК-фотометр, обеспечивающий измерения при длине волны 3,42 мкм в кюветах с толщиной поглощающего слоя не менее 40 мм (спектрофотометр ИК-40 или фотометр, входящий в комплект анализаторов АН-1, АН-2, КН-1 или аналогичный по характеристикам прибор).

4.1.3 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001

4.1.4 Государственный стандартный образец состава раствора нефтепродуктов (смесь гексадекана, изооктана и бензола) в четыреххлористом углероде ГСО 7424-97 (далее - ГСО)

4.1.5 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью:
25 см^3 - 7 шт.
50 см^3 - 4 шт.
100 см^3 - 1 шт.

4.1.6 Пипетки, градуированные 2 класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью:
0,5 см^3 - 1 шт.
1 см^3 - 3 шт.
2 см^3 - 2 шт.
5 см^3 - 5 шт.
10 см^3 – 5 шт.

4.1.7 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью:
1 см^3 - 1 шт.
5 см^3 - 4 шт.

4.1.8 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью:
25 см^3 - 2 шт.
500 см^3 – 1 шт.
1000 см^3- 1 шт.

4.1.9 Цилиндр мерный исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 $см^3$.

4.1.10 Пробирки исполнения 2 с притертыми стеклянными пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$ - 10-20 шт.

4.1.11 Пробирка коническая (исполнения 1) ГОСТ 1770-74.

4.1.12 Колбы типа Кн исполнения 1 со взаимозаменяемым конусами 14/23, 29/32, ТС, с притертыми стеклянными пробками по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ - 6-10 шт.
250 $см^3$ - 1 шт.

4.1.13 Стаканы Н исполнение 1, 2, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 5-10 $см^3$ - 6 - 10 шт.
50 $см^3$ – 6 – 10 шт.

4.1.14 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

4.1.15 Воронки делительная ВД исполнения 1, 3, ХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1 $дм^3$ - 4 шт.

4.1.16 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром 25-36 мм - 10-20 шт.

4.1.17 Осветитель ртутно-кварцевый с лампой ПРК или СВД-120 и светофильтром УФС-6.

4.1.18 Приспособление для нанесения незакрепленного тонкого слоя оксида алюминия (рисунок 1), включающее валик (3)

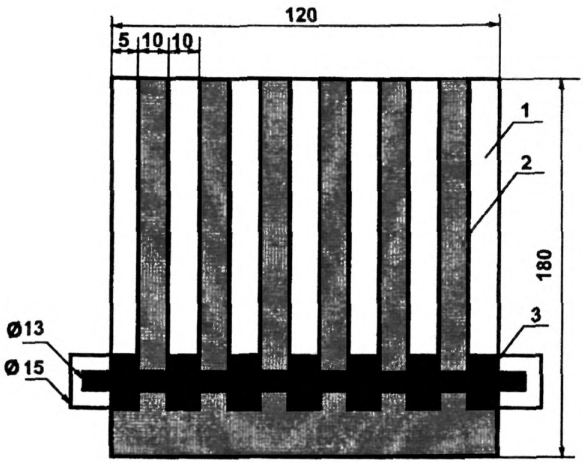
4.1.19 Камера для хроматографирования или сосуды из стекла прямоугольной формы с размерами стенок: длина от 21 до 24 см, ширина от 19 до 21 см, и высота стенок от 6 до 10 см, с притертой крышкой.

4.1.20 Пластинки стеклянные размером 12 х 18 см - 3 шт.

4.1.21 Капилляры стеклянные с внутренним диаметром 0,2 - 0,3 мм - 6 шт.

4.1.22 Стеклянные палочки длиной 12-15 см - 6 шт.

4.1.23 Чашка выпарительная № 3 по ГОСТ 9147-80 вместимостью 100 $см^3$.



1 – хроматографическая пластинка; 2 – тонкий слой оксида алюминия; 3 – валик

Рисунок 1 – Приспособление для нанесения тонкого слоя оксида алюминия

4.1.24 Установка из стекла для перегонки растворителей (круглодонная колба типа К-1 взаимозаменяемым конусом 29/32, ТС, вместимостью 1 дм^3, елочный дефлегматор длиной не менее 350 мм со взаимозаменяемми конусами 19/26 и 29/32, насадка Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 длиной не менее 30 см с взаимозаменяемыми конусами 14/23, аллонж АИ -14/23) по ГОСТ 25336-82, термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с диапазоном измерения температур от 0 ^{0}С до 100 ^{0}С и ценой деления не более 0,5 ^{0}С .

4.1.25 Флаконы стеклянные с притертыми пробками для хранения растворов и экстрактов вместимостью 50 см^3 и 100 см^3

4.1.26 Посуда стеклянная с притертыми или корковыми или пластиковыми пробками, обернутыми алюминиевой фольгой и двойным слоем тефлоновой пленки для хранения проб и очищенной дистиллированной воды вместимостью 1 $дм^3$.

4.1.27 Склянки темного стекла для хранения растворителей вместимостью 1 $дм^3$

4.1.28 Эксикатор по ГОСТ 25336-82

4.1.29 Сито с диаметром отверстий 0,1 мм.

4.1.30 Скальпель.

4.1.31 Шпатель металлический.

4.1.32 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.33 Печь муфельная по ТУ 79 РСФСР 337-82.

4.1.34 Электроплитка с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

4.1.35 Холодильник бытовой.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

4.2.1 н-Гексадекан по ТУ 6-09-3659-74, ч.; изооктан для хроматографии по ТУ 6-09-921-76, х.ч.; бензол по ТУ 6-090779-76, х.ч. (при отсутствии ГСО)

4.2.2 Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74, х.ч., или ТУ 6-09-3219-84, ос.ч.

4.2.3 Хлороформ фармакопейный , очищенный.

4.2.4 н-Гексан по ТУ 6-09-06-657-75, х.ч. или ос.ч.

4.2.5 Натрий сернокислый, безводный (натрия сульфат) по ГОСТ 4166-76, ч.

4.2.6 Оксид алюминия для хроматографии по ТУ 6-09-3916-75 или оксид алюминия активный по ГОСТ 8136-85, ч.д.а.

4.2.7 Кислота уксусная, ледяная по ГОСТ 61-75, ч.д.а.

4.2.8 Кислота серная по ГОСТ 4204-77 , ч.д.а.

4.2.9 Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.10 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовых концентраций нефтяных компонентов ИК-фотометрическим и люминесцентным методами основано на извлечении их из воды экстракцией четыреххлористым углеродом или хлороформом, концентрировании и хроматографическом разделении экстракта в тонком слое оксида алюминия в системе подвижных растворителей гексан - четыреххлористый углерод - ледяная уксусная кислота. Компоненты нефтепродуктов элюируют из соответствующих зон оксида алюминия на пластинке и в элюатах количественно определяют углеводороды по интенсивности поглощения С-Н связей метиленовых ($-CH_2-$) и метильных ($-CH_3-$) групп в инфракрасной области спектра (λ=2930 $см^{-1}$ или 3,40 мкм), смолистые компоненты - по интенсивности люминесценции ($\lambda_{возб}$ = 480 нм, $\lambda_{люм}$ = 520 нм).

При повышенном содержании в воде тяжелых ароматических соединений предусмотрено выполнение измерений массовой концентрации углеводородов по интенсивности люминесценции элюатов ($\lambda_{возб}$ = 390 нм, $\lambda_{люм}$ = 480нм).

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации нефтяных компонентов в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и ведомственных НТД.

6.2 По степени воздействия на организм человека вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 2, 3, 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

6.5 Сливы растворителей (н-гексана, хлороформа и четыреххлористого углерода), а также неиспользованные растворы нефтяных компонентов запрещается выливать в канализацию. Их собирают в специальную посуду и утилизируют в соответствии с действующими правилами.

6.6.Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее года, освоившие методику.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±5) °С ;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать

ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. При отборе должен быть исключен захват поверхностной пленки воды. Отобранные пробы, не фильтруя, помещают в стеклянную посуду, которая закрывается притертыми стеклянными или корковыми или пластиковыми (не резиновыми!) пробками, обернутыми алюминиевой фольгой и двойным слоем тонкой тефлоновой пленки. Пробу для определения нефтяных компонентов помещают в отдельную посуду и используют целиком. Объем отобранной пробы зависит от концентрации нефтепродуктов в воде и должен составлять не менее 0,5 $дм^3$ для проб очищенных сточных вод и не менее 1 $дм^3$ проб природных вод.

Экстракция пробы должна быть выполнена в течение 1 сут. после отбора. Если это невозможно, пробы консервируют, добавляя 5 $см^3$ четыреххлористого углерода или хлороформа на 1 $дм^3$ воды. Хранят законсервированные пробы в холодильнике две недели, экстракты в плотно закрытой посуде – до 1 месяца.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Оксид алюминия

Оксид алюминия просеивают через сито и используют фракцию, прошедшую через сито. Хранят в колбе с притертой пробкой, помещенной в эксикатор, 1 мес.

10.1.2 Углерод четыреххлористый

Проверяют чистоту каждой партии четыреххлористого углерода, выполняя измерение концентрации соединений, поглощающих в ИК-области или люминесцирующих в УФ-свете, используя для сравнения очищенный четыреххлористый углерод. Если концентрация этих соединений превышает 0,002 $мг/см^3$, выполняют очистку четыреххлористого углерода следующим образом.

В делительную воронку вместимостью 1 $дм^3$ помещают 0,4 $дм^3$ четыреххлористого углерода, добавляют 0,5 $дм^3$ дистиллированной воды и встряхивают в течение 3 мин. Слой четыреххлористого углерода сливают в колбу. Процедуру повторяют с новой порцией дистиллированной воды.

К промытому четыреххлористому углероду добавляют около 10 г безводного сульфата натрия (см.10.1.5), встряхивают и оставляют на 10 мин. Обезвоженный четыреххлористый углерод декантируют в перегонную колбу и перегоняют, отбирая фракцию с температурой кипения от 76,7 °С. до 76,8 °С. Хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой до повышения значения холостого опыта.

10.1.3 Хлороформ

Проверяют чистоту каждой партии хлороформа, выполняя измерение концентрации соединений, люминесцирующих в УФ-свете, в соответствии с 11.1. Если концентрация этих соединений превышает 0,002 мг/см^3, выполняют перегонку хлороформа, отбирая фракцию с температурой кипения 61,2 °С. Хранят в склянке из темного стекла и в темном месте не более 1 мес.

10.1.4 н-Гексан

Проверяют каждую партию н-гексана, выполняя измерение концентрации соединений, люминесцирующих в УФ-свете, в соответствии с 11.1. При недостаточной чистоте (концентрация люминесцирующих соединений более 3 мкг/см^3)

н-Гексан перегоняют, отбирая фракцию с температурой кипения 68,8-68,9 °С. Если перегонка не помогает очистить гексан от примесей его пропускают через колонку с оксидом алюминия.

10.1.5 Сульфат натрия (безводный)

Для удаления органических примесей сульфат натрия прокаливают при 400 °С в течение 8 ч. Хранят в эксикаторе 1 мес.

10.1.6 Дистиллированная вода, очищенная четыреххлористым углеродом

Дистиллированную воду экстрагируют в делительной воронке четыреххлористым углеродом из расчета 20 см^3 растворителя на 1 дм^3 воды. После расслоения фаз четыреххлористый углерод отбрасывают в специальную емкость для слива, а дистиллированную воду выливают в чистую склянку. Используется только свежеочищенная дистиллированная вода.

10.2 Проверка и очистка посуды

Посуду, используемую для приготовления растворов и выполнения измерений массовой концентрации нефтяных компонентов в пробах воды, промывают концентрированной серной кислотой, затем отмывают водопроводной водой и ополаскивают дистиллированной водой. Кислоту используют многократно.

Для проверки чистоты посуды на присутствие люминесцирующих примесей или примесей поглощающих в ИК-области ее ополаскивают небольшими объемами хлороформа или четыреххлористого углерода (5-10 $см^3$) и измеряют люминесценцию или ИК-поглощение смыва. Концентрация люминесцирующих или поглощающих в ИК-области примесей при определении углеводородов должна быть менее 0,005 $мг/см^3$, а смолистых компонентов – 0,001 $мг/см^3$.

10.3 Подготовка хроматографической пластинки

На чисто вымытую стеклянную пластинку насыпают немного оксида алюминия и с помощью специального приспособления - валика (рисунок 1), проводят 6 полос шириной 10 мм. Толщина слоя оксида алюминия должна составлять 1 мм.

Избыток оксида алюминия между полосами и по краям пластинки счищают скальпелем.

10.4 Подготовка подвижной фазы

В мерный цилиндр с притертой пробкой вместимостью 50 $см^3$ добавляют 35 $см^3$ гексана, 15 $см^3$ четыреххлористого углерода, 1 $см^3$ ледяной уксусной кислоты и перемешивают. Смесь готовят перед использованием.

10.5 Подготовка приборов

Включение, вывод на режим и настройку ИК-фотометра и флюориметра осуществляют в соответствии с инструкциями по их эксплуатации.

10.6 Приготовление градуировочных растворов для выполнения измерений нефтяных углеводородов ИК-фотометрическим методом

10.6.1 Градуировочный раствор углеводородов для выполнения измерений ИК-фотометрическим методом готовят из ГСО с концентрацией смеси углеводородов 50,0 мг/см^3. Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 1,0 см^3 образца с помощью чистой сухой пипетки вместимостью 1 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Доводят объем в колбе до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают. Массовая концентрация углеводородов в полученном растворе составляет 1,0 мг/см^3. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией углеводородов 0,1 мг/см^3 отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см^3 раствора с массовой концентрацией 1,0 мг/см^3, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Доводят объем в колбе до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают.

При хранении в плотно закрытой посуде в холодильнике растворы устойчивы в течение 6 месяцев.

10.6.2 При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор смеси углеводородов (гексадекана, изооктана, бензола). Методика приготовления аттестованной смеси приведена в приложении А.

10.7 Приготовление градуировочного раствора углеводородов и смолистых компонентов для выполнения измерений люминесцентным методом

Градуировочные растворы готовят на основе аттестованной смеси компонентов нефтепродуктов, приготовление которой приведено в приложении Б.

10.8 Установление градуировочной зависимости для выполнения измерений массовой концентрации углеводородов ИК-фотометрическим методом

Для приготовления градуировочных образцов градуированными пипетками вместимостью 5 см^3 и 10 см^3 отбирают 1,0; 2,5; 5,0; 10; 15 см^3 градуировочного раствора с концентрацией 0,100 мг/см^3

и переносят в мерные колбы вместимостью 25 см^3. Доводят объем в колбах до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают. Массовая концентрация углеводородов в полученных образцах составляет 0,004; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060 мг/см^3. В качестве последнего градуировочного образца используют градуировочный раствор с концентрацией 0,100 мг/см^3.

Установление градуировочной зависимости (градуировку измерительного прибора) осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации применяемого ИК-фотометра с использованием одного или нескольких градуировочных образцов, приготовление которых описано выше.

Установление градуировочной зависимости проводят при замене измерительного прибора либо при использовании новой партии четыреххлористого углерода.

10.9 Установление градуировочных зависимостей для выполнения измерений массовой концентрации углеводородов и смолистых компонентов люминесцентным методом

Для приготовления градуировочных образцов с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой отбирают 5,0 см^3 аттестованной смеси АС5-УВ или градуировочного раствора полученного ее разбавлением (см. приложение Б) и переносят в градуированную пробирку с притертой пробкой вместимостью 10 см^3. Добавляют четыреххлористый углерод до объема 10 см^3 и перемешивают. Далее последовательным разбавлением готовят еще 4-5 образцов таким образом, чтобы наименьшая концентрация углеводородов составляла 0,005 мг/см^3.

Измерения интенсивности люминесценции каждого из приготовленных образцов проводят не менее трех раз. За результат принимают среднее из 3-х измерений для каждого раствора. Градуировочную зависимость интенсивности люминесценции от концентрации углеводородов рассчитывают методом наименьших квадратов.

Аналогичным образом готовят градуировочные образцы смолистых компонентов используя в качестве растворителя хлороформ. Минимальная концентрация в образце должна быть 0,001 мг/см^3.

Измеряют интенсивность люминесценции градуировочных образцов и устанавливают градуировочную зависимость для смол и асфальтенов методом наименьших квадратов.

Установление градуировочных зависимостей выполняется не реже 2 раза в год.

10.10 Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.10.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед анализом серии проб. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 10.8 и 10.9 (не менее 3 для каждой градуировочной зависимости).

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении условий:

$$|X-C| \leq d, \qquad (1)$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации нефтяных компонентов в образце, мг/см^3;

C - приписанное значение массовой концентрации нефтяных компонентов в образце, мг/ см^3;

d - допускаемое расхождение между измеренным и приписанным значениями массовой концентрации в образце, мг/см^3 (таблица 2)

Если условие стабильности не выполняется для одного из градуировочных образцов, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость.

Таблица 2 - Допускаемые расхождения между измеренным и приписанным значениями массовой концентрации нефтяных компонентов в градуировочных образцах

Наименование компонента и метода	Массовая концентрация нефтяных компонентов в образцах C, мг/см^3	Допускаемое расхождение d, мг/см^3
Углеводороды (ИК-фотометрический метод)	0,005	0,001
	0,010	0,001
	0,020	0,002
	0,040	0,004
	0,060	0,006
	0,100	0,008
Углеводороды (люминесцентный метод)	0,005	0,002
	0,010	0,002
	0,020	0,003
	0,040	0,006
	0,060	0,008
	0,100	0,013
Смолистые компоненты (люминесцентный метод)	0,0010	0,0003
	0,0025	0,0004
	0,0050	0,0006
	0,0100	0,0010
	0,0150	0,0014
	0,0300	0,0025

10.10.2 При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации нефтепродуктов в градуировочных образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

11 Выполнение измерений

11.1 Холостое измерение

Измерение массовой концентрации нефтяных компонентов в холостой пробе выполняют одновременно с анализом серии проб. Для этого берут 0,5-1,0 $дм^3$ очищенной дистиллированной воды и обрабатывают ее, как описано в 11.2-11.4. Результат холостого измерения вычитают из результата анализа пробы. При высокой величине холостого определения (превышающей минимально определяемую концентрацию углеводородов и смолистых компонентов) повторно проверяют на чистоту используемые реактивы, материалы, посуду и, в случае необходимости, находят и устраняют причину загрязнения.

11.2 Экстракция

Пробу воды из транспортной склянки целиком переносят в делительную воронку соответствующей вместимости (не допускается отбор аликвоты пробы из склянки!). В склянку приливают четыреххлористый углерод или хлороформ с таким расчетом, чтобы его объем вместе с использованным для консервации пробы растворителем составил 10-15 $см^3$.

Тщательно ополаскивают соответствующим растворителем стенки склянки, в которой находилась проба, и переносят его в делительную воронку. Выполняют экстракцию, энергично встряхивая воронку в течение 3 мин. После расслоения фаз нижний слой (экстракт) сливают в колбу с притертой пробкой вместимостью 50 $см^3$. Оставшуюся в делительной воронке пробу воды повторно экстрагируют 10-15 $см^3$ четыреххлористого углерода или хлороформа. Экстракты объединяют и подвергают обработке, как описано в 11.3 или оставляют на хранение в темном месте. После отделения экстракта измеряют объем пробы воды в воронке мерным цилиндром.

11.3 Разделение нефтяных компонентов методом тонкослойной хроматографии и элюирование

Экстракт обезвоживают сульфатом натрия, добавляя его в колбу небольшими порциями при перемешивании содержимого стеклянной палочкой или встряхиванием. Добавление сульфата натрия прекращают после полного исчезновения эмульсии.

Обезвоженный экстракт переносят в стакан вместимостью 50 $см^3$, трижды ополаскивают стенки колбы с сульфатом натрия небольшими порциями (около 4 $см^3$) четыреххлористого углерода или хлороформа, которые присоединяют к основной порции экстракта. Экстракт оставляют в вытяжном шкафу при комнатной температуре для упаривания. После уменьшения объема экстракта примерно до 2 $см^3$ количественно переносят его в стаканчик вместимостью 5-10 $см^3$, обмывая стенки 0,5 $см^3$ четыреххлористым углеродом или хлороформом, и оставляют до полного упаривания. Остаток растворяют в 0,2 $см^3$ хлороформа или четыреххлористого углерода, ополаскивая стенки стаканчика.

Подвижную фазу, подготовленную в соответствии с 10.4, наливают в хроматографическую камеру не менее, чем за 10 мин до начала хроматографирования и оставляют для насыщения камеры парами подвижной фазы.

Сконцентрированную пробу с помощью капилляра малыми порциями (по 0,01-0,02 $см^3$) наносят на полосу с оксидом алюминия на расстоянии 6-7 мм от края хроматографической пластинки в виде пятна диаметром не более 2 мм. Пластинку помещают в хроматографическую камеру под углом приблизительно 20° - 30°.

Через 3-5 мин, когда фронт подвижной фазы достигнет верхнего края оксида алюминия, пластинку вынимают, и, после испарения растворителя (через 5 –10 мин), облучают ультрафиолетовым светом (не более 10 с). Отмечают скальпелем хроматографические зоны углеводородов (R_f=0,8-1,0), смол (R_f=0,4-0,5) и асфальтенов (R_f=0), люминесцирующие соответственно голубым, желтым и коричневым цветами.

Отмеченные участки оксида алюминия с помощью скальпеля счищают в воронки с бумажными фильтрами. Смолистые компоненты

(смолы и асфальтены) счищают в одну воронку. С помощью градуированной пипетки вместимостью 5 см^3 элюируют углеводороды с оксида алюминия небольшими (по 2 - 2,5 см^3) порциями четыреххлористого углерода в градуированные пробирки с притертыми пробками вместимостью 10 см^3. Аналогичным образом элюируют хлороформом смолистые компоненты. Окончательные объемы элюатов углеводородов и смолистых компонентов доводят в пробирках соответствующими растворителями до 10 см^3 .

11.4 Измерение

11.4.1 Для измерения массовой концентрации углеводородов ИК-фотометрическим методом помещают элюат углеводородов в кювету ИК-фотометра и производят измерение концентрации углеводородов в соответствии с инструкцией по эксплуатации конкретного прибора.

Если оптическая плотность элюата и соответственно концентрация углеводородов в нем выходит за пределы диапазона, в котором проводилась градуировка, разбавляют элюат и повторяют измерение. Разбавление элюатов следует проводить таким образом, чтобы концентрации углеводородов после разбавления находилась в пределах от 0,05 до 0,1 мг/см^3 .

11.4.2 Интенсивность люминесценции элюатов углеводородов измеряют на флюориметре. При использовании прибора типа «Квант» устанавливают светофильтры : в канал возбуждения – УФС 6 + НС 7, в канал регистрации - СС 15 + ЖС 12 . При работе на приборе «Флюорат – 02» используются следующие светофильтры: в канале возбуждения № 13, в канале регистрации - №15.

Интенсивность люминесценции элюатов смолистых компонентов при работе на приборе типа «Квант» измеряют со светофильтрами в канале возбуждения – СС 15+ ЖС 12, в канале регистрации - СЗС 8 + ЖС 18. При работе на приборе «Флюорат – 02» используются следующие светофильтры: в канале возбуждения № 15, в канале регистрации - № 14.

Если измеренная интенсивность люминесценции превышает интенсивность люминесценции, соответствующую верхней точке градуировочной зависимости, элюат разбавляют таким образом, чтобы после

разбавления концентрация углеводородов и смолистых компонентов соответствовала верхней половине градуировочной зависимости, и повторяют измерение.

Если в растворе, интенсивно флюоресцирующем при облучении УФ-светом (см.11.3), рассчитанная концентрация углеводородов, смол и асфальтенов получается низкой, следует проверить возможность гашения люминесценции из-за слишком высокой концентрации углеводородов и смолистых компонентов. Для этого следует разбавить элюат в 2 - 4 раза и снова провести измерение. Если при этом концентрация углеводородов и смолистых компонентов уменьшается соответственно степени разбавления, за результат принимают первую величину. При увеличении концентрации или уменьшении, но не соразмерно степени разбавления, проводят разбавление элюата и повторное измерение до тех пор, пока уменьшение концентрации углеводородов и смолистых компонентов при очередном разбавлении будет соответствовать степени разбавления. За результат при этом принимают концентрацию углеводородов и смолистых компонентов, полученную при предпоследнем разбавлении.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Вычисление результатов измерений ИК-фотометрическим методом

Массовую концентрацию углеводородов в пробах природных и очищенных сточных вод X, мг/дм^3, находят по формуле

$$X = \frac{C \cdot V_1 \cdot b}{V}. \qquad (2)$$

где C - концентрация углеводородов в элюате, найденная по показаниям прибора или градуировочной зависимости, мг/см^3 (если прибор выдает результат в мг/ дм^3 в формулу следует подставить результат, деленный на 1000);

V_1 - объем элюата, см^3;

V - объем пробы воды, дм^3;

b - степень разбавления элюата; если разбавление не проводилось b = 1.

12.2 Вычисление результатов измерений люминесцентным методом

При выполнении измерений люминесцентным методом массовую концентрацию углеводородов и смолистых компонентов в пробах природных и очищенных сточных вод и холостой пробе X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot V_1 \cdot b}{V}, \qquad (3)$$

где C - концентрация углеводородов или смолистых компонентов в элюатах, найденная по градуировочной зависимости, мг/см^3;

V_1 - объем элюата, см^3;

V - объем пробы воды, дм^3

b – степень разбавления элюата; если разбавление не проводилось b = 1

12.3 Оформление результатов измерений

12.3.1 Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \quad \text{мг/дм}^3, \qquad (4)$$

где ±Δ - границы погрешности измерений при P=0,95 для данной массовой концентрации углеводородов и смолистых компонентов, мг/дм^3, (таблица 1).

Численные значения результата измерений должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности, которые не должны содержать более двух значащих цифр.

12.3.2Допустимо представлять результат в виде:

$$X \pm \Delta_л \quad (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (5)$$

где $\pm \Delta_л$ - границы погрешности результатов измерений при P=0,95, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

12.4 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

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

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

13.1.2 Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.2.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К. Для реализации контрольной процедуры в две чистые склянки (проверка на чистоту по 10.2) наливают от 0,8 до 1,0 дм ^{3} анализируемой воды. В одну из склянок вводят добавку градуировочного раствора нефтяных компонентов. Одновременно выполняют измерение массовой концентрации нефтяных компонентов в обеих склянках согласно разделу 11.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = |X' - X - C|, \qquad (6)$$

где X' - результат контрольного измерения массовой концентрации нефтяных компонентов в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

X - результат контрольного измерения массовой концентрации нефтяных компонентов в пробе без добавки мг/дм^3;

C - величина добавки, мг/дм^3.

13.2.3 Норматив контроля погрешности К, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{x'})^2 + (\Delta_x)^2}, \qquad (7)$$

где $\Delta_{x'}$- значение характеристики погрешности методики, соответствующее массовой концентрации нефтяных компонентов в пробе с добавкой, мг/дм^3;

Δ_x- значение характеристики погрешности методики соответствующее массовой концентрации нефтяных компонентов в пробе без добавки, мг/дм^3.

При превышении норматива повторяют измерение с использованием другой пробы. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77\sigma_R. \qquad (8)$$

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

Примечание – Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(обязательное)

Методика
приготовления аттестованных смесей углеводородов АС1-УВ, АС2-УВ, АС3-УВ для установления градуировочной характеристики приборов и контроля точности измерений нефтяных углеводородов ИК-фотометрическим методом

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных смесей углеводородов, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовых концентраций нефтяных углеводородов ИК-фотометрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных смесей приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 - Метрологические характеристики аттестованных растворов углеводородов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АС1-УВ	АС2-УВ	АС3-УВ
Аттестованное значение массовых концентраций углеводородов, мг/см^3	10,00	1,000	0,1000
Границы погрешности аттестованного значения концентрации углеводородов (Р=0,95), мг/см^3	0,270	0,028	0,0028

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

А.3.2 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 $см^3$ - 2 шт.
100 $см^3$ - 1 шт.

А.3.3 Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1,2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1,0 $см^3$ - 1 шт.
2,0 $см^3$ - 2 шт.
10,0 $см^3$ - 1 шт.

А 3.4 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5,0 $см^3$ - 2 шт.

А.3.5 Пробирка исполнения 2 с притертой стеклянной пробкой по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$

А.3.6 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ - 19/9 по ГОСТ 25336-82 .

А.3.7 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм.

А.3.8 Шпатель.

А.3.9 Стеклянная палочка

А.3.10 Шкаф сушильный общелабораторного назначения

А.3.11 Углерод четыреххлористый, предварительно проверенный на содержание примесей (или соединений) поглощающих в ИК-области или люминесцирующих в УФ-свете.

А.3.12 Изооктан для хроматографии по ТУ 6-09-921-76, х.ч.

А.3.13 н-Гексадекан по ТУ 6-09-3659-74, ч.

А.3.14 Бензол по ТУ 6-090779-76, х.ч.

А.4 Процедура приготовления аттестованных смесей углеводородов

А.4.1 Приготовление аттестованной смеси АС1-УВ

Отбирают1,36 $см^3$ изооктана,1,20 $см^3$ н-гексадекана, и 0,70 $см^3$ бензола с помощью чистых сухих пипеток вместимостью 2 $см^3$ и 1 $см^3$ в пробирку с притертой пробкой вместимостью 10 $см^3$ и тщательно

перемешивают. Отвешивают в бюксе с крышкой 1,00 г полученной смеси углеводородов с точностью до четвертого знака после запятой. Приливают в бюкс 7 – 10 см^3 четыреххлористого углерода. Перемешивают тонкой стеклянной палочкой и переносят полученный раствор осторожно по палочке через воронку в мерную колбу вместимостью 100 см^3, ополаскивают бюкс дважды по 5 см^3 четыреххлористого углерода, переносят его в ту же колбу и доводят объем раствора до метки на колбе четыреххлористым углеродом и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию углеводородов равную 10,0 мг/см^3.

А.4.2 Приготовление аттестованной смеси АС2-УВ

Отбирают 5,0 см^3 раствора АС1-УВ пипеткой с одной меткой вместимостью 5,0 см^3 и помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят объём раствора до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию углеводородов 1,00 мг/см^3.

А 4.3. Приготовление аттестованной смеси АС3-УВ

Отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см^3 раствора АР2-УВ, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят объём раствора до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию углеводородов 0,100 мг/см^3

А.5 Расчет метрологических характеристик аттестованных смесей

А 5.1 Расчет метрологических характеристик аттестованной смеси АС1-УВ

Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС1-УВ C_1, мг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m}{V} \cdot 1000, \qquad (A.1)$$

где m - масса навески углеводородов, г

V - вместимость мерной колбы, см^3.

Расчет погрешности приготовления аттестованной смеси АС1-УВ Δ_1, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_{\mu и}}{\mu_и})^2 + (\frac{\Delta_{\mu г}}{\mu_г})^2 + (\frac{\Delta_{\mu б}}{\mu_б})^2 + (\frac{\Delta_m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2 + (\frac{\Delta_{Vи}}{V_и})^2 + (\frac{\Delta_{Vб}}{V_б})^2 + (\frac{\Delta_{Vг}}{V_г})^2}, \qquad (A.2)$$

где C_1– приписанное смеси углеводородов АС1-УВ значение массовой концентрации, мг/см^3;

$\Delta_{\mu и}$ - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве (изоктан) от приписанного значения μ, %;

$\mu_и$ – массовая доля изооктана, приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;

$\Delta_{\mu г}$ - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве (н-гексадекан) от приписанного значения μ, %;

$\mu_г$ - массовая доля н-гексадекана, приписанная реактиву квалификации «ч.» %;

$\Delta_{\mu б}$ - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве (бензол) от приписанного значения μ, %;

$\mu_б$ - массовая доля бензола, приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;

Δ_m - предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m - масса навески смеси углеводородов г;

Δ_V - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V - вместимость мерной колбы, см^3 ;

$\Delta V_и$ -предельное значение возможного отклонения объема изооктана, отобранного пипеткой от номинального значения, см^3;

$V_и$ - объем изооктана отбираемый пипеткой, см^3;

$\Delta_{Vг}$ - предельное значение возможного отклонения объема гексадекана, отобранного пипеткой от номинального значения, см^3;

$V_г$ - объем н-гексадекана отбираемый пипеткой, см^3;

$\Delta_{Vб}$ - предельное значение возможного отклонения объема бензола, отобранного пипеткой от номинального значения, см^3;

$V_б$ - объем бензола отбираемый пипеткой, см^3.

Погрешность приготовления аттестованного раствора углеводородов, равна:

$$\Delta_1 = 10{,}0 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}15}{99{,}85})^2 + (\frac{2}{98})^2 + (\frac{0{,}2}{99{,}8})^2 + +(\frac{0{,}0002}{1{,}0})^2 + (\frac{0{,}2}{100})^2 + (\frac{0{,}02}{2})^2 + (\frac{0{,}02}{2})^2 + (\frac{0{,}01}{1})^2} = =$$

0,270 мг/см^3.

А.5.2 Расчет метрологических характеристик аттестованной смеси АС2-УВ

Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС2-УВ C_2, мг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2} \qquad (А.3)$$

где C_1– приписанное смеси углеводородов АС1-УВ значение массовой концентрации, мг/см^3;

V_1 - объем раствора АС1-УВ, отбираемый пипеткой, см^3;

V_2 - вместимость мерной колбы, см^3.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-УВ Δ_2, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_1}{C_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_2}}{V_2})^2}, \qquad (А.4)$$

где C_2– приписанное аттестованной смеси углеводородов АС2-УВ значение массовой концентрации, мг/см^3;

Δ_1 - предел возможных значений погрешности приготовления Аттестованного раствора АС1-УВ, мг/см^3;

C_1– приписанное смеси АС1-УВ значение массовой концентрации углеводородов мг/см^3;

Δ_{V_1} - предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см^3;

V_1 - объем раствора АС1-УВ, отбираемый пипеткой, см^3;

Δ_{V_2} - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_2 - вместимость мерной колбы, см^3.

Погрешность приготовления аттестованной смеси АС2-УВ равна

$$\Delta_2 = 1{,}00 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}27}{10{,}0})^2 + (\frac{0{,}03}{5})^2 + (\frac{0{,}1}{50})^2} = 0{,}028 \text{ мг/см}^3.$$

А.5.3 Расчет метрологических характеристик аттестованной смеси АС3-УВ

Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС3-УВ C_3, мг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_3} \qquad (А..5)$$

где C_2– приписанное аттестованной смеси углеводородов АС2-УВ значение массовой концентрации, мг/см^3;

V_2 - объем смеси АС2-УВ, отбираемый пипеткой, см^3;

V_3 - вместимость мерной колбы, см^3.

Расчет погрешности приготовления аттестованной смеси АС3-УВ Δ_3, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_2}{C_2})^2 + (\frac{\Delta_{V_2}}{V_2})^2 + (\frac{\Delta_{V_3}}{V_3})^2}, \qquad (A.6)$$

где C_3– приписанное аттестованной смеси АС3-УВ значение массовой концентрации углеводородов мг/см^3;

Δ_2 - предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АС2-УВ, мг/см^3;

C_2 - приписанное аттестованной смеси углеводородов АС2-УВ значение массовой концентрации, мг/см^3;

Δ_{V_2} - предельное значение возможного отклонения объема V_2 от номинального значения, см^3;

V_2 - объем смеси АС2-УВ, отбираемый пипеткой, см^3;

Δ_{V_3} - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_3 - вместимость мерной колбы, см^3.

Погрешность приготовления аттестованной смеси АС2-УВ равна

$$\Delta_2 = 0{,}100 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}028}{1{,}00})^2 + (\frac{0{,}03}{5})^2 + (\frac{0{,}1}{50})^2} = 0{,}0028 \text{ мг/см}^3.$$

А.6 Требования безопасности

При приготовлении аттестованных смесей необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с вредными веществами в химических лабораториях.

По степени воздействия на организм человека вредные вещества, используемые при выполнении измерений относятся к 2, 3, 4 классам опасности. Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005. Приготовление растворов следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

А.7 Требования к квалификации операторов

Аттестованные смеси может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

А.8 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными смесями должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованной смеси массовой концентрации углеводородов, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.9 Условия хранения

Аттестованные смеси следует хранить в стеклянной склянке с притертой стеклянной пробкой в холодильнике.

Сроки хранения смесей, мес., не более:

АС1-УВ - 6;

АС2-УВ - 3;

АС3-УВ - 1.

Приложение Б
(обязательное)

Методика
приготовления аттестованных смесей углеводородов АС4-УВ, АС5-УВ и смолистых компонентов АС1-СК, АС2-СК, АС3-СК для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений нефтяных компонентов люминесцентным методом

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных смесей, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации углеводородов и смолистых компонентов в природных и очищенных сточных водах люминесцентным методом с использованием тонкослойной хроматографии.

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных смесей приведены в таблице Б.1.

Б.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Б.3.1 Флюориметр лабораторный («Квант-5», «Квант-7», «Флюорат-02»).

Б.3.2 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Б.3.3 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 25 $см^3$ - 2 шт.

Б.3.4 Пипетки, градуированные 2 класса точности исполнения 1,2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ - 1 шт.
5 $см^3$ - 4 шт.

Таблица Б.1 - Метрологические характеристики аттестованных растворов углеводородов и смолистых компонентов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора				
	АС4-УВ	АС5-УВ	АС1-СК	АС2-СК	АС3-СК
Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов и смолистых компонентов, мг/см^3	1,000	0,1000	1,000	0,1000	0,0300
Границы погрешности аттестованного значения концентрации углеводородов и смолистых компонентов, мг/см^3 (P=0,95)	*0,030*	*0,0032*	*0,030*	*0,0032*	*0,0011*

Б.3.5 Цилиндры мерные исполнения 1,3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см^3 - 2 шт.
1000 см^3 - 1 шт.

Б.3.6 Цилиндр мерный исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см^3

Б.3.7. Пробирки исполнения 2 с притертыми стеклянными пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см^3 - 10 шт.

Б.3.8 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ - 19/9 по ГОСТ 25336-82.

Б.3.9 Стаканы, тип Н исполнение 2 , ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 5-10 см^3 - 2 шт.
50 см^3 - 2 шт.

Б.3.10 Колбы типа Кн исполнения 1, со взаимозаменяемым конусом 14/23, ТС , с притертыми стеклянными пробками по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см^3 - 2 шт.

Б.3.11 Воронки делительные ВД исполнения 1,3 , ХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1 дм^3 - 2 шт.

Б.3.12 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром 25- 36 мм - 2 шт.

Б.3.13 Пластинки стеклянные размером 12 х 18 см - 2 шт.

Б.3.14 Капилляры стеклянные с внутренним диаметром 0,2-0,3 мм - 2 шт.

Б.3.15 Шпатель

Б.3.16 Осветитель ртутно-кварцевый с лампой ПРК или СВД-120 и светофильтром УФС-6.

Б.3.17 Шкаф сушильный общелабораторного назначения

Б.3.18 Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74, х.ч., или ТУ 6-09-3219-84, ос.ч.

Б.3.19 Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

Б3.20 н-Гексан по ТУ 6-09-06-657-75, х.ч.

Б.3.21 Натрий сернокислый, безводный (натрия сульфат) по ГОСТ 4166-76, ч.

Б.3.22 Оксид алюминия для хроматографии по ТУ 6-09-3916-75 или оксид алюминия активный по ГОСТ 8136-85, ч.д.а.

Б.3.23 Кислота уксусная, ледяная по ГОСТ 61-75, ч.д.а

Б.3.24 Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" по ТУ 6-09-1678-86.

Б.4 Процедура приготовления аттестованных смесей углеводородов и смолистых компонентов

Б.4.1 Приготовление аттестованных смесей углеводородов АС4-УВ и смолистых компонентов АС1-СК

Аттестованные смеси углеводородов и смолистых компонентов готовят из препарата, полученного выделением из льяльных или сточных вод или же из нефтепродуктов, в отношении которых известен источник поступления и которые превалируют в загрязнении данного водного объекта.

Процедуру выделения из льяльных и сточных вод осуществляют следующим образом.

В делительную воронку вместимостью 1 дм^3 помещают 700-800 см^3 льяльной (сточной) воды, добавляют 25 см^3 четыреххлористого углерода или хлороформа и экстрагируют энергично встряхивая воронку в течение 3 мин. После расслоения фаз нижний слой (экстракт) сливают в колбу с притертой пробкой вместимостью 50 см^3. Затем в делительную воронку с водой добавляют 25 см^3 четыреххлористого углерода или хлороформа, и выполняют повторную экстракцию. Экстракты объединяют и обезвоживают сульфатом натрия, добавляя его в колбу небольшими порциями при перемешивании содержимого стеклянной палочкой или встряхиванием. Добавление сульфата натрия прекращают после полного исчезновения эмульсии.

Обезвоженный экстракт переносят в стакан вместимостью 50 см^3, трижды ополаскивают стенки колбы с сульфатом натрия небольшими порциями растворителя (по 4 см^3), которые присоединяют к основной порции экстракта. Экстракт оставляют в вытяжном шкафу при комнатной температуре для упаривания. После уменьшения объема экстракта примерно до 2 см^3 количественно переносят его в стаканчик вместимостью 5-10 см^3, обмывая стенки четыреххлористым углеродом или хлороформом и, оставляют до полного упаривания. Остаток растворяют в 0,2 см^3 четыреххлористого углерода или хлороформа, ополаскивая растворителем стенки стаканчика.

Подвижную фазу готовят следующим образом: в мерный цилиндр с притертой пробкой вместимостью 50 см^3 добавляют 35 см^3 гексана, 15 см^3 четыреххлористого углерода, 1 см^3 ледяной уксусной кислоты и перемешивают. Смесь готовят в день использования наливают в хроматографическую камеру и оставляют не менее, чем на 10 мин до начала хроматографирования для насыщения камеры парами подвижной фазы.

Сконцентрированную пробу с помощью капилляра малыми порциями (0,01-0,02 см^3) наносят на сплошную пластинку с оксидом алюминия на расстоянии 6-7 мм от края хроматографической пластинки в виде рядом расположенных небольших пятен образующих сплошные полосы шириной не более 2 мм. Пластинку помещают в хроматографическую камеру под углом 20°- 30°.

Через 3-5 мин, когда фронт подвижной фазы достигнет верхнего

края оксида алюминия, пластинку вынимают и, после испарения растворителя (через 5-10 мин), облучают осветителем ртутно-кварцевым с лампой ПРК или СВД-120 и светофильтром УФС и отмечают зоны углеводородов и смолистых компонентов.

Зону углеводородов счищают скальпелем в воронку с фильтром и элюируют 20 см^3 четыреххлористого углерода (порциями по 2 см^3), зоны смол и асфальтенов объединяют и счищают скальпелем в одну воронку с фильтром и элюируют 20 см^3 хлороформа таким же образом, как и углеводороды. Элюат упаривают при комнатной температуре, в стаканчиках вместимостью 50 см^3 до объема 1-2 см^3 и переносят в предварительно взвешенный на аналитических весах стаканчик вместимостью 5-10 см^3.

Аналогичным образом, минуя стадию экстракции, проводят выделение углеводородов, смол и асфальтенов из нефтей или нефтепродуктов, являющихся основным источником загрязнения водного объекта. Для этого навеску нефти (не менее 25 мг растворенных в 0,4 см^3 хлороформа) наносят сплошной полосой на две пластинки с оксидом алюминия и хроматографируют как описано выше.

Элюаты с обеих пластинок объединяют, упаривают при комнатной температуре в стаканчиках вместимостью 50 см^3 до объема 1-2 см^3, и переносят в предварительно взвешенный на аналитических весах стаканчик вместимостью 5-10 см^3 .

Концентраты упаривают при комнатной температуре до постоянной массы (разница между последовательными взвешиваниями - не более 0,2 мг). Содержание углеводородов и смолистых компонентов в полученном препарате не менее 98 %.

Величины полученных навесок должны быть не менее 10 мг. Если навеска не достигает 10 мг, то следует повторить процедуру и поместить вновь полученный концентрат в тот же стаканчик.

Навеску углеводородов растворяют в 7-8 см^3 четыреххлористого углерода, смолистых компонентов - в таком же количестве хлороформа. Смеси количественно переносят в градуированные пробирки с притертыми пробками подходящей вместимостью, 2-3 раза ополаскивая стаканчик, соответствующим растворителем и переносят смесь после ополаскивания в ту же пробирку. Доводят объем смеси в пробирке до такого значения, при котором концентрация компонента будет

равна 1,00 мг/см^3. Численно этот объем будет равен навеске углеводородов или смолистых компонентов в миллиграммах.

Б.4.2 Приготовление смесей углеводородов АС5-УВ и смолистых компонентов АС2-СК

Отбирают 2,5 см^3 смеси АС4-УВ или АС1-СК градуированной пипеткой вместимостью 5,0 см^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 25 см^3, доводят объём раствора до метки четыреххлористым углеродом или хлороформом, соответственно раствор перемешивают.

Полученным смесям углеводородов АС5-УВ, смолистых компонентов АС2-СК приписывают массовую концентрацию 0,100 мг/см^3.

Б.4.3 Приготовление смеси смолистых компонентов АС3-СК

Для приготовления смеси АС3-СК используемой в дальнейшем для установления градуировочной характеристики и контроля точности измерений смолистых компонентов отбирают 3,0 см^3 аттестованной смеси 0,100 мг/см^3 градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 в градуированную пробирку вместимостью 10 см^3, доводят объем раствора до 10 см^3 хлороформом и перемешивают.

Полученной смеси приписывают массовую концентрацию смолистых компонентов 0,03 мг/см^3.

Б.5 Приготовление градуировочного раствора

При высокой концентрации люминесцирующих соединений может наблюдаться явление, называемое «тушение» или «гашение» люминесценции. В этих случаях измеряемая интенсивность люминесценции имеет гораздо более низкое значение, чем должно быть при имеющейся концентрации люминесцирующих веществ. Для проверки возможности тушения люминесценции в полученных смесях АС 5-УВ и АС-3-СК измеряют на флюориметре интенсивность их люминесценции. Затем отбирают 5 см^3 указанных смесей, разбавляют до 10 см^3, и снова проводят измерение люминесценции. Если она увеличивается или остается такой же, в этом случае проводят следующее разбавление аналогичным образом и вновь измеряют интенсивность люминесценции.

За градуировочный раствор принимают раствор, разбавление которого приводит к пропорциональному уменьшению интенсивности люминесценции. Массовую концентрацию углеводородов или смолистых компонентов в этом растворе рассчитывают в соответствии с проведенными разбавлениями.

Если пропорциональное изменение интенсивности люминесценции получается при разбавлении смесей АС5-УВ и АС3-СК, то в качестве градуировочных растворов используют их.

Б.6 Расчет погрешности приготовления аттестованных смесей

Б.6.1 Расчет погрешности приготовления аттестованных смесей АС4-УВ, и АС1-СК

Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов и смолистых компонентов C_1, мг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m}{V} \qquad (Б.1)$$

где m – масса навески углеводородов и смолистых компонентов, мг;

V - объем четыреххлористого углерода. и хлороформа, см^3.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АС4-УВ и АС1-СК Δ_1, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}\,, \qquad (Б.2)$$

где C_1– приписанное смеси углеводородов АС4-УВ и смолистых компонентов АС1-СК значение массовой концентрации, мг/см^3;

Δ_μ- предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества от приписанного значения;

μ – массовая доля углеводородов или смолистых компонентов в полученном препарате (принята равной 98 %);

Δm - предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m - масса навески углеводородов и смолистых компонентов , г;

Δ_V - предельное значение возможного отклонения объема V от номинального значения, см^3.

V - объем четыреххлористого углерода или хлороформа, используемых для приготовления раствора, см^3.

Погрешность приготовления аттестованных смесей АС4-УВ и АС1-СК равна:

$$\Delta_1 = 1{,}00 \cdot \sqrt{(\frac{2}{98})^2 + (\frac{0{,}0002}{0{,}010})^2 + (\frac{0{,}1}{10})^2} = 0{,}0303 \text{ мг/см}^3.$$

Б.6.2 Расчет погрешности приготовления аттестованных смесей АС5-УВ и АС2-СК

Расчет погрешности приготовления аттестованной смеси АС5-УВ и АС2-СК Δ_2, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_1}{C_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_2}}{V_2})^2}, \qquad (Б.3)$$

где : C_2 - приписанное смесям АС5-УВ и АС2-СК значение массовой концентрации углеводородов, смолистых компонентов, мг/см^3;

Δ_1 - предел возможных значений погрешности приготовления аттестованных смесей АС4-УВ и АС1-СК, мг/см^3;

C_1– приписанное смесям АС4-УВ и АС1-СК значение массовой концентрации углеводородов, смолистых компонентов, мг/см^3;

Δ_{V_1} - предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см^3;

V_1 - объем смеси АС4-УВ и АС1-СК, отбираемый пипеткой, см^3;

Δ_{V_2} - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_2 - вместимость мерной колбы, см^3.

Погрешность приготовления аттестованной смеси АС5-УВ и АС2-СК равна

$$\Delta_2 = 0{,}100 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}0303}{1{,}00})^2 + (\frac{0{,}05}{5})^2 + (\frac{0{,}06}{25})^2} = 0{,}00319 \text{ мг/см}^3.$$

Б.6.3 Расчет погрешности приготовления аттестованной смеси АС3-СК

Расчет погрешности приготовления аттестованной смеси АС3-СК Δ_3, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_2}{C_2})^2 + (\frac{\Delta_{V_3}}{V_3})^2 + (\frac{\Delta_{V_4}}{V_4})^2}\ , \qquad (Б.4)$$

где C_3 - приписанное смесям АС3-СК значение массовой концентрации смолистых компонентов, мг/см^3;

Δ_2 - предел возможных значений погрешности приготовления аттестованной смеси АС2-СК, мг/см^3;

C_2 – приписанное смеси АС2-СК значение массовой концентрации смолистых компонентов, мг/см^3;

Δ_{V_3} - предельное значение возможного отклонения объема V_5 от номинального значения, см^3;

V_3 - объем смеси АС2-СК, отбираемый пипеткой, см^3;

Δ_{V_4} - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_4 - вместимость мерной колбы, см^3.

Погрешность приготовления аттестованной смеси АС3-СК равна

$$\Delta_3 = 0{,}03 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}00319}{0{,}1})^2 + (\frac{0{,}05}{5})^2 + (\frac{0{,}10}{10})^2} = 0.00105 \text{ мг/см}^3.$$

Б.12 Требования безопасности

При приготовлении аттестованных смесей необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с вредными веществами в химических лабораториях.

По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при приготовлении аттестованных смесей относятся к 2, 3, 4 классам опасности. Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005. Приготовление смесей следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

Б.13 Требования к квалификации операторов

Аттестованные смеси может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием и стажем работы в лаборатории не менее года, прошедшие специальную подготовку по методам хроматографического разделения веществ.

Б.14 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными смесями должна быть наклеены этикетки с указанием с указанием шифра смеси, массовой концентрации углеводородов и смолистых компонентов, погрешности ее установления и даты приготовления.

Б.15 Условия хранения

Аттестованные смеси следует хранить в стеклянной склянке с притертой стеклянной пробкой в холодильнике. Срок хранения, не более:

- АС4-УВ и АС1-СК - 6 мес.;
- АС5-УВ и АС2-СК – 3 мес.;
- АС3-СК - 1 сут.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (8632) 22-44-70
Телефон (8632) 22-66-68
E-mail ghi@aaanet.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 108.24-2005
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтяных компонентов в водах ИК-фотометрическим и люминесцентными методами с использованием тонкослойной хроматографии

разработанная ГУ «Гидрохимический институт»

и регламентированная в *РД 52.24.454-2006*

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 с изменениями 2002 г.

Аттестация осуществлена по результатам *экспериментальных исследований*

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1 Диапазон измеряемых концентраций, значения показателей точности и ее составляющих при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
Углеводороды (ИК-фотометрический метод)				
От 0,05 до 0,20 включ.	0,01	0,01	0,01	0,03

Диапазон измерений массовой концентрации X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
свыше 0,20 до 0,60 включ.	0,01+0,051·X	0,01+0,076·X	0,01+0,069·X	0,01+0,16·X
свыше 0,60	0,05·X	0,08·X	0,08·X	0,17·X
Углеводороды (люминесцентный метод)				
От 0,05 до 1,00 включ.	0,01+0,10·X	0,01+0,12·X	0,01+0,09·X	0,021+0,25·X
Смолистые компоненты (люминесцентный метод)				
От 0,010 до 0,300 включ.	0,001+0,051·X	0,002+0,077·X	0,001+0,041·X	0,003+0,16·X

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

Диапазон измерений массовой концентрации X, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности P=0,95) R, мг/дм^3
Углеводороды (ИК-фотометрический метод)	
От 0,05 до 0,20 включ.	0,01· 2,77
свыше 0,20 до 0,60 включ.	(0,01+0,076·X)· 2,77
свыше 0,60	0,08·2,77·X
Углеводороды (люминесцентный метод)	
От 0,05 до 1,00 включ.	(0,01+0,12·X)·2,77
Смолистые компоненты (люминесцентный метод)	
От 0,010 до 0,300 включ	(0,002+0,077·X)·2,77

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.454-2006.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи свидетельства 15 октября 2005 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова

Зам. директора Л.И. Минина