

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологи-
ческого контроля и анализа»
«Московский Центр
экологического
контроля и анализа»
Министерства
природных ресурсов
Российской
Федерации
М. Цветков
«26» декабря 2002 г.



КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
ФЕНОЛОВ (ОБЩИХ И ЛЕТУЧИХ) В ПРОБАХ ПРИРОДНЫХ,
ПЬТЬЕВЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ НА АНАЛИЗАТОРЕ ЖИДКОСТИ «ФЛЮОРАТ-02»

ПНД Ф 14.1:2:4.182-02
(взамен 14.1:2:4.117-97)

Методика допущена для целей государственного экологического
контроля

МОСКВА
2002 г.
(издание 2010 года)

Зам. директора ФГУ «ЦЭКА» -
главный метролог



К.И.Машкович

Разработчик:

ООО «Люмэкс-маркетинг»
Адрес: 195220, Санкт-Петербург,
ул. Обручевых, дом 1, литерा Б

Почтовый адрес: BOX 1234, Санкт-Петербург, 190900
Телефон/факс: (812)335-03-36

Электронная почта: lumex@lumex.ru
Веб-сайт: www.lumex.ru

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений (МВИ) массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

Диапазон измеряемых значений массовой концентрации фенолов 0,0005 – 25 мг/дм³. Мешающее влияние нефтепродуктов устраняется при подготовке проб к анализу.

При определении общих фенолов совместно с ними определяется целый ряд сопутствующих им в природных водах веществ, например, гуминовые кислоты, поэтому рекомендуется использовать этот метод только при отсутствии мешающих влияний.

Методика может быть использована для определения фенола как индивидуального химического вещества только в том случае, если фенольные загрязнения пробы создаются исключительно фенолом.

В то же время методика может быть использована для определения показателя «гидроксибензол» по ГН 2.1.5.1315-03 (поз. 249), в качестве которого принимают сумму летучих фенолов; в этом случае перегонка является необходимой.

2 ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений - расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в табл.1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

Значения показателей точности измерений используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке качества проведения испытаний в лаборатории;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

Таблица 1 - Значения показателей точности измерений

Диапазон измерений, мг/дм ³	Расширенная относительная неопределенность, $U_{отн}(X)$, при коэффициенте охвата $k = 2$ для единичного результата измерения, %	Расширенная относительная неопределенность, $U_{отн}(\bar{X})$, при коэффициенте охвата $k = 2$ для среднего арифметического результата двух параллельных определений, %
Питьевые воды		
от 0,0005 до 0,005 включ.	40	36
свыше 0,005 до 0,05 включ.	24	21
свыше 0,05 до 25,0 включ.	16	14
Природные и сточные воды		
от 0,0005 до 0,01 включ.	50	44
свыше 0,01 до 1,0 включ.	34	31
свыше 1,0 до 25,0 включ.	24	22
П р и м е ч а н и я		
1. Значения $U_{отн}(X)$ и $U_{отн}(\bar{X})$ соответствуют характеристикам погрешности измерений (доверительным границам относительной погрешности измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$ и соответствующего числа параллельных определений)		
2. В приложении к свидетельству о метрологической аттестации для $U_{отн}(X)$ и $U_{отн}(\bar{X})$ использованы обозначения U_1 и U_2 соответственно		

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

3.1 Средства измерений

Анализатор жидкости «Флюорат-02» ТУ 4321-001-20506233-94
ТУ 4215-001-45549798-
2008

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

Пипетки с одной отметкой 2-го класса ГОСТ 29169-91
точности вместимостью 5, 10, 25 см³

Пипетки градуированные 2-го класса ГОСТ 29227-91
точности вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³

Колбы мерные 2-100-2, 2-50-2 ГОСТ 1770-74

Цилиндры мерные 2-го класса точности ГОСТ 1770-74
вместимостью 100 и 250 см³

Государственный стандартный образец ГСО 7270-96
состава раствора фенола (массовая
концентрация 1 мг/см³, относительная
погрешность $\pm 1\%$ для вероятности
 $P = 0,95$)

Допускается использование средств измерений и стандартных
образцов с аналогичными или лучшими метрологическими характе-
ристиками. Средства измерений должны быть поверены в установ-
ленные сроки.

3.2 Реактивы

Вода дистиллированная ГОСТ 6709 - 72

Гексан, х.ч. ТУ 6-09-4521-77

Бутиловый эфир уксусной кислоты (бу- ГОСТ 22300 - 76
тилацетат), х.ч.

Соляная кислота, х.ч. ГОСТ 3118 - 77

Натрия гидроксид, х.ч. ГОСТ 4328 - 77

Кислота фосфорная, х.ч. ГОСТ 6552 - 80

Медь сернокислая 5-водная, ч.д.а. ГОСТ 4165 - 78

Бумага индикаторная универсальная ТУ 6-09-1181-76

Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

3.3 Вспомогательные устройства

Стаканы лабораторные термостойкие ГОСТ 25336-82
вместимостью 50, 100, 500 см³

Колбы конические вместимостью 100, 500 ГОСТ 25336-82
и 1000 см³ типа Кн-1

Воронки делительные вместимостью 500, ГОСТ 25336-82
250, 100 и 50 см³ типа ВД-1

Аппарат для перегонки пробы, стеклянный (Приложение Б, Рис.Б.1)

Нагревательное устройство закрытого типа или электроплитка бытовая

Бутыли из стекла с винтовыми пробками
вместимостью 500 - 1000 см³ для отбора
и хранения проб

Порядок подготовки стеклянной посуды к измерениям изложен
в Приложении В.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

4.1 МЕТОД А - Измерение массовой концентрации общих фенолов

Флуориметрический метод измерения массовой концентрации фенолов основан на извлечении фенолов из воды бутилацетатом, реэкстракции их в водный раствор гидроксида натрия и измерении их содержания по интенсивности флуоресценции фенолов после подкисления резкстракта. В процессе измерения происходит возбуждение флуоресценции фенолов, ее регистрация и автоматическое вычисление массовой концентрации фенола при помощи градуировочной характеристики, заложенной в памяти анализатора.

4.2 МЕТОД Б - Измерение массовой концентрации летучих фенолов

Флуориметрический метод измерения массовой концентрации летучих фенолов включает операцию отгонки фенолов из пробы во-

ды с помощью перегонного устройства и измерение массовой концентрации фенолов в отгоне по методу, изложенному в п.4.1.

Метод рекомендуется для анализа окрашенных, мутных вод, а также вод с большим содержанием органических веществ, препятствующих разделению фаз при экстракции, и проб, содержащих гуминовые кислоты и лигнин.

П р и м е ч а н и е - Если основу фенольных загрязнений составляет сам фенол, то величину, определяемую по методу Б, можно принять за фенольный индекс.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений массовой концентрации фенолов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реагентами по ГОСТ 12.1.007-76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79, а также требования, изложенные в технической документации на анализатор «Флюорат-02».

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и показавшего удовлетворительные результаты при выполнении процедур контроля качества результатов измерений.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

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

- температура воздуха $(20\pm5)^\circ\text{C}$;

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

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: отбор и консервирование проб, подготовка анализатора к работе, контроль чистоты растворителей для экстракции фенолов, приготовление вспомогательных растворов и растворов для градуировки анализатора и градуировка анализатора жидкости «Флюорат-02».

8.1 Отбор и консервирование проб

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592-2000, отбор проб питьевой воды производится по ГОСТ Р 51593-2000, поверхностных вод - по ГОСТ 17.1.5.05-85, проб сточных вод – согласно ПНД Ф 12.15.1-08.

Отбор проб воды производят в стеклянные бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Методика подготовки стеклянной посуды изложена в Приложении В.

Анализ необходимо произвести в течение 8 час с момента отбора. При необходимости консервирования пробу подкисляют раствором фосфорной кислоты по п.8.3.7 до pH 4 (контроль по универсальному индикатору) и добавляют раствор сернокислой меди по п. 8.3.6 из расчета 5 см³ на 1 дм³ пробы. Срок хранения законсервированной пробы - не более 3 суток.

Объемы проб, отбираемые для анализа, зависят от ожидаемой массовой концентрации фенолов и составляет не менее 500 см³ в диапазоне от 0,0005 до 0,01 мг/дм³ (включительно), не менее 250 см³ в диапазоне выше 0,01 до 0,1 мг/дм³ (включительно) и не менее 100 см³ при больших концентрациях.

8.2 Подготовка анализатора к работе

Подготовку анализатора к работе производят в соответствии с Руководством по эксплуатации. В канал возбуждения помещают светофильтр № 1, в канал регистрации - № 3.

8.3 Приготовление вспомогательных растворов

8.3.1 Подготовка дистиллированной воды для приготовления растворов фенола

Дистиллированную воду для приготовления растворов фенола массовой концентрации 0,1 мг/дм³ и менее и для разбавления проб перед использованием кипятят, охлаждают и хранят в стеклянной склянке с притертой пробкой во избежание насыщения кислородом воздуха. Срок хранения - 1 сутки.

8.3.2 Раствор гидроксида натрия, массовая доля 5%

В стакан из термостойкого стекла или коническую колбу помещают 95 см³ воды и медленно, тщательно перемешивая, добавляют 5 г гидроксида натрия. Раствор хранят в полиэтиленовой бутыли. Срок хранения - 2 месяца.

8.3.3 Раствор фенола, массовая концентрация 100 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ при помощи пипетки отбирают 5 см³ ГСО состава раствора фенола, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора - 2 месяца в холодильнике.

8.3.4 Раствор фенола, массовая концентрация 1 мг/дм³

1 см³ раствора фенола массовой концентрации 100 мг/дм³ (п.8.3.3) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора - 2 недели в холодильнике.

8.3.5 Раствор соляной кислоты, молярная концентрация 5 моль/дм³

К 300 см³ дистиллированной воды медленно при перемешивании приливают 200 см³ концентрированной соляной кислоты. Раствор хранят в стеклянной бутыли. Срок хранения не ограничен.

8.3.6 Раствор меди сернокислой

10 г меди сернокислой пятиводной растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Хранят в стеклянной склянке с притертой пробкой. Срок хранения - 3 месяца.

8.3.7 Раствор фосфорной кислоты, объемная доля 10 %

10 см³ концентрированной фосфорной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 100 см³. Срок хранения не ограничен.

8.3.8 Раствор гидроксида натрия, массовая доля 1 %

Раствор готовят разбавлением 20 см³ раствора гидроксида натрия по п.8.3.2 до 100 см³ дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в сосуде из полиэтилена - 2 месяца.

8.4 Контроль чистоты растворителя (бутилацетата) для экстракции фенолов

8.4.1 Предварительная градуировка анализатора

Проводят предварительную градуировку анализатора.

В память анализатора вводят значения C0 = 0,000; C1 = 1,000. Значение параметра «J0» устанавливают по дистиллированной воде, а параметра «J1» - по раствору фенола массовой концентрации 1 мг/дм³ (п.8.3.4). При этом значения параметров «C2» - «C6» и «J2» - «J6» должны быть равны нулю.

8.4.2 Приготовление контрольного раствора

10 см³ бутилацетата наливают в делительную воронку вместимостью 50 см³ и приливают 10 см³ раствора гидроксида натрия массовой доли 1% по п.8.3.8. После тщательного интенсивного перемешивания и расслоения фаз верхний слой отбрасывают, а нижний сливают в лабораторный стакан, добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п.8.3.5, раствор после добавления каждой капли перемешивают и определяют значение pH при помощи универсальной индикаторной бумаги. Требуемое значение pH 3-6. Полученный раствор (в дальнейшем - контрольный раствор) анализируют на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

Определяют массовую концентрацию фенола в контрольном растворе в режиме «Измерение». Если измеренное значение превышает 0,02 мг/дм³, то растворитель необходимо подвергнуть очистке.

8.4.3 Очистка бутилацетата

С этой целью в делительной воронке вместимостью 1000 см³ встравхивают 700 - 750 см³ растворителя с 50 см³ раствора гидроксида натрия по п.8.3.2 в течение 3 мин. Контролируют pH нижнего слоя при помощи универсальной индикаторной бумаги. Если реакция среды сильно щелочная ($pH > 10$), то растворитель промывают дистиллированной водой порциями по 50 см³ до достижения нейтральной реакции промывных вод.

Затем растворитель сушат над безводным хлористым кальцием и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 124 - 126°C.

Аналогичным образом можно регенерировать собираемые остатки бутилацетата.

Примечание - Если после обработки бутилацетата раствором щелочи нижний слой имеет более низкое значение pH ($pH \leq 10$), то обработку раствором гидроксида натрия повторяют до достижения сильно щелочной реакции нижнего слоя в результате обработки.

8.5 Приготовление градуировочных растворов

В делительную воронку вместимостью 50 см³ помещают 10 см³ дистиллированной воды, добавляют 10 см³ бутилацетата и проводят экстракцию в течение 30 с. Водный (нижний) слой отбрасывают, а к органическому слою пипеткой добавляют 10 см³ раствора гидроксида натрия по п.8.3.8 и проводят реэкстракцию в течение 30 с. Нижний слой помещают в сухой стаканчик вместимостью 25 - 50 см³ и добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п.8.3.5, перемешивая и контролируя pH раствора при помощи универсального индикатора. Требуемое значение pH 3 - 6 (раствор № 1).

Одновременно готовят аналогичным образом градуировочный раствор, используя для этого вместо дистиллированной воды 10 см³ раствора фенола по п.8.3.4 массовой концентрации 1 мг/дм³ (раствор № 2).

8.6 Градуировка анализатора жидкости «Флюорат-02»

Градуировку осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции растворов № 1 и № 2, приготовленных по п.8.5.

Входят в меню «Градуировка», устанавливают C0=0 и C1=1,000. Значение параметра «J0» устанавливают по раствору №

1, а «J1» - по раствору № 2. При этом значения параметров «C2» - «C6» и «J2» - «J6» должны быть равны нулю.

П р и м е ч а н и е - Порядок градуировки и проведения измерений с использованием анализаторов модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» приведен в Приложении Г.

8.7 Проверка приемлемости и контроль стабильности градуировочной характеристики

Проверку приемлемости градуировочной характеристики проводят непосредственно после установления градуировочной характеристики по п.8.6. Проверка состоит в измерении массовой концентрации фенола в одной или нескольких смесях (табл.2) в режиме «Измерение». Приготовление образца для измерений проводится по п.8.5, исходя из 10 см³ смеси.

Измеряют массовую концентрацию фенола в подготовленном образце для проверки в режиме «Измерение» и сравнивают с действительным значением массовой концентрации фенола в смеси. Градуировочная характеристика признается приемлемой, если отклонение измеренного значения массовой концентрации фенола от заданного значения не превышает (по абсолютной величине) 10 % в диапазоне выше 0,1 до 1,0 мг/дм³ (включительно), а в диапазоне от 0,025 мг/дм³ до 0,1 мг/дм³ (включительно) 20 %.

Периодически проводят контроль стабильности градуировочной характеристики. Для этого приготавливают образцы для контроля аналогично проверке приемлемости градуировочной характеристики и измеряют массовую концентрацию фенола в режиме «Измерение» с использованием градуировочной характеристики, заложенной в память анализатора.

Градуировку признают стабильной, если отклонение измеренного значения массовой концентрации фенола от заданного значения не превышает (по абсолютной величине) 10 % в диапазоне выше 0,1 до 1,0 мг/дм³ (включительно), а в диапазоне от 0,025 мг/дм³ до 0,1 мг/дм³ (включительно) 20 %. В этом случае она может быть использована для проведения дальнейших измерений. В противном случае градуировку анализатора проводят заново.

Таблица 2 - Смеси для контроля градуировочной характеристики анализатора

№ с м е с и	Компоненты	Объем, см ³	Массовая концентрация фенола, мг/дм ³
1	Раствор фенола по п.8.3.4		1,0
2	Раствор фенола по п.8.3.4 Вода п.8.3.1	50 до 100	0,5
3	Раствор фенола по п.8.3.4 Вода п.8.3.1	20 до 100	0,2
4	Раствор фенола по п.8.3.4 Вода п.8.3.1	10 до 100	0,1
5	Смесь № 2 Вода п.8.3.1	5 до 50	0,05
6	Смесь № 2 Вода п.8.3.1	5 до 100	0,025

Периодичность контроля стабильности градуировочной характеристики регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории. Настоятельно рекомендуется проведение контроля стабильности после смены реагентов. Лаборатория вправе устанавливать собственные нормативы контроля, которые, однако, не должны превышать значений, приведенных выше.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Метод А - измерение массовой концентрации общих фенолов

9.1.1 Дозирование пробы

Для выполнения анализа отбирают аликвоту воды, объем которой регулируют в зависимости от предполагаемого значения массовой концентрации согласно рекомендациям табл.3. Одновремен-

но анализируют две аликовоты пробы. При проведении рутинных измерений допускается анализировать одну аликовоту.

Таблица 3 - Рекомендуемые объемы проб воды, экстрагента и реэкстрагента в зависимости от предполагаемого значения массовой концентрации фенолов

Диапазон значений массовой концентрации фенола, мг/дм ³	Объем пробы, см ³	Объем экстрагента, см ³	Объем реэкстрагента, см ³	N
От 0,0005 до 0,01 вкл.	250	25	5	50
Свыше 0,01 до 0,1 вкл.	100	10	10	10
Свыше 0,1 до 1,0 вкл.	10	10	10	1

Приимечание - Коэффициент концентрирования N равен отношению объемов пробы и реэкстрагента

Отбор проб для анализа производится мерным цилиндром (100 и 250 см³) или пипеткой (10 см³). При ожидаемой массовой концентрации фенолов выше 1 мг/дм³ пробу разбавляют до значения массовой концентрации фенола от 0,1 до 1,0 мг/дм³. Коэффициент разбавления (Q) равен соотношению объемов мерной колбы, в которой производится разбавление, и аликовоты пробы.

Допускается изменять соотношения объемов проб, экстрагента и реэкстрагента и, как следствие - коэффициент концентрирования N по сравнению с рекомендуемыми значениями, указанными в таблице 3 при условии обязательности проведения оперативного контроля процедуры измерений при реализации отдельно взятой контрольной процедуры (п.13).

9.1.2 Устранение мешающего влияния нефтепродуктов

Отмеренную аликовоту пробы помещают в делительную воронку (вместимость воронки должна превосходить суммарный объем пробы и экстрагента в 1,5 - 2 раза), добавляют раствор гидроксида натрия по п.8.3.2 из расчета 5 см³ на 1 дм³ пробы, приливают гексан и экстрагируют нефтепродукты в течение 1 мин. После разделения гексановый (верхний) слой отбрасывают, а нижний вновь обрабатывают гексаном. Объем гексана при каждой обработке составляет 10 – 25 см³.

П р и м е ч а н и е - После добавления раствора гидроксида натрия необходимо проверить pH смеси. Среда должна быть сильно щелочной (pH > 10). В противном случае добавляют дополнительное количество раствора гидроксида натрия до достижения указанных значений pH.

9.1.3 Экстракция фенолов из воды

После удаления нефтепродуктов к пробе добавляют раствор соляной кислоты по п.8.3.5 до достижения значения pH 3 - 6 (контроль по универсальному индикатору). Затем к водному слою приливают бутилацетат. Объем экстрагента указан в табл.3. Проводят экстракцию в течение 30 с. После отстаивания и разделения нижний (водный) слой отбрасывают, а к верхнему (органическому) добавляют 5 или 10 см³ реэкстрагента - раствора гидроксида натрия по п.8.3.8 (объем приведен в табл.3) и проводят реэкстракцию в течение 30 с. Нижний (водный) слой помешают в сухой стаканчик вместимостью 25 - 50 см³ и добавляют по каплям раствор соляной кислоты по п.8.3.5. Перемешивают и контролируют pH раствора после добавления каждой капли при помощи универсального индикатора. Требуемое значение pH 3 - 6. Обработанная таким способом проба готова к проведению измерений по п.9.1.4.

9.1.4 Измерение массовой концентрации фенолов

Измеряют не менее двух раз массовую концентрацию фенолов в полученном растворе в режиме «Измерение» и находят среднее арифметическое.

9.1.5 Приготовление холостой пробы

Холостую пробу необходимо готовить только при работе с пробами в диапазоне массовых концентраций 0,0005 - 0,01 мг/дм³. В качестве холостой пробы используют 10 см³ дистиллированной воды, которая применялась для приготовления растворов для градуировки анализатора; объемы органического растворителя и гидроксида натрия совпадают с объемами, использованными при анализе проб. Проводят все операции по п.п.9.1.2 - 9.1.4 аналогично анализируемой пробе.

9.2 Метод Б - Измерение массовой концентрации летучих фенолов

Отбирают аликовоту пробы в соответствии с рекомендациями табл.3, подкисляют ее до pH 1 - 2 раствором фосфорной кислоты по п.8.3.7, добавляют 5 см³ раствора сернокислой меди (п.8.3.6) и осуществляют перегонку¹. (Приложение Б, рис.Б.1) В приемник следует внести 5 см³ раствора гидроксида натрия по п.8.3.2 и погрузить в него конец аллонжа. Отгоняют не менее 80% объема взятой пробы. Отгон переносят в делительную воронку и дважды обрабатывают 10 - 25 см³ гексана в течение 1 мин. Гексан отбрасывают, а в водном слое определяют фенолы по п.9.1.3 - 9.1.4.

При ожидаемой массовой концентрации фенолов выше 1 мг/дм³ пробу перед перегонкой разбавляют дистиллированной водой до значений массовой концентрации фенола от 0,1 до 1,0 мг/дм³.

При анализе проб в диапазоне массовой концентрации от 0,0005 до 0,01 мг/дм³ анализируют холостую пробу согласно п.9.1.5.

Допускается изменять соотношения объемов проб, экстрагента и реэкстрагента и, как следствие - коэффициент концентрирования N по сравнению с рекомендуемыми значениями, указанными в таблице 3 при условии обязательности проведения оперативного контроля процедуры измерений при реализации отдельно взятой контрольной процедуры (п.13).

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию фенолов в пробе воды вычисляют по формуле:

$$X = (C_{изм} - C_{хол}) \cdot Q / N, \quad (1)$$

где X - массовая концентрация фенолов в анализируемой пробе воды, мг/дм³;

$C_{изм}$ - измеренная массовая концентрация фенолов в растворе, полученным из анализируемой пробы (п.9.1.4 или 9.2), мг/дм³;

¹ Если пробу консервировали согласно п.8, то растворы фосфорной кислоты и сернокислой меди не добавляют, если pH пробы менее двух. В противном случае добавляют раствор фосфорной кислоты по п.8.3.7 до достижения значения pH 1 – 2.

$C_{хол}$ - измеренная массовая концентрация фенолов в растворе, полученным из холостой пробы (п.9.1.5), $\text{мг}/\text{дм}^3$;

N - коэффициент концентрирования (табл.3);

Q - коэффициент разбавления пробы; если пробу не разбавляют, то $Q = 1$.

Если холостую пробу не готовят, то полагают $C_{хол} = 0$.

За результат измерения массовой концентрации фенолов в пробе принимают единичный результат или среднее арифметическое значение результатов $n = 2$ параллельных определений, для которых выполняется условие:

$$X_{\max} - X_{\min} \leq 0,01 \cdot \bar{X} \cdot r, \quad (2)$$

где X_{\max} - больший результат параллельного определения, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

X_{\min} - меньший результат параллельного определения, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

\bar{X} - среднее арифметическое результатов параллельных определений, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

r - значение предела повторяемости (табл.4), %.

Таблица 4 - Значения пределов повторяемости для доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, $\text{мг}/\text{дм}^3$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r , %
Питьевые воды	
от 0,0005 до 0,005 вкл.	36
свыше 0,005 до 0,05 вкл.	22
свыше 0,05 до 25,0 вкл.	14
Природные и сточные воды	
от 0,0005 до 0,01 вкл.	48
свыше 0,01 до 1,0 вкл.	28
свыше 1,0 до 25,0 вкл.	20

При невыполнении условия (2) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений.

ний и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$$1. \quad X^* \pm U(X), \text{ мг/дм}^3,$$

где X^* - среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, мг/дм³;

$U(X)$ - значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2 для среднего арифметического двух параллельных определений), мг/дм³.

$$U(X) = 0,01 \cdot U_{отн}(X) \cdot X \quad (3)$$

Значения $U_{отн}(X)$ приведены в таблице 1.

$$2. \quad X \pm U(X), \text{ мг/дм}^3,$$

где X - единичный результат измерений, мг/дм³;

$U(X)$ - значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2 для единичного результата измерений), мг/дм³:

$$U(X) = 0,01 \cdot U_{отн}(X) \cdot X. \quad (4)$$

Значения $U_{отн}(X)$ приведены в таблице 1.

Допускается результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm U_n$, мг/дм³

где X - результат измерений, полученный в точном соответствии с прописью методики [единичный результат или среднее (среднее арифметическое или медиана) результатов параллельных определений], мг/дм³;

U_n - значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленное при реализации методики в лаборатории для единичного результата или среднего арифметического параллельных определений, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений, мг/дм³.

Примечание - При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают число результатов параллельных измерений.

лельных определений, использованных для расчета результата измерений, а также способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана).

12 ПРОВЕРКА СОВМЕСТИМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Расхождение между результатами единичных измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости:

$$|X_{1,\text{лаб}} - X_{2,\text{лаб}}| \leq 0,01 \cdot X_{cp} \cdot R \quad (5)$$

где $X_{1,\text{лаб}}$ - результат измерений, полученный в первой лаборатории, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

$X_{2,\text{лаб}}$ - результат измерений, полученный во второй лаборатории, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

X_{cp} - среднее арифметическое результатов измерений в обеих лабораториях, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

R - значение предела воспроизводимости (табл.5), %.

Если в каждой из двух лабораторий получено по два результата параллельных определений, то расхождение между средними арифметическими значениями, полученными в лабораториях, не должно превышать критической разности $CD_{0,95}$ (табл.5):

$$|\bar{X}_{1,\text{лаб}} - \bar{X}_{2,\text{лаб}}| \leq 0,01 \cdot \bar{X}_{cp} \cdot CD_{0,95} \quad (6)$$

где $\bar{X}_{1,\text{лаб}}$ - результат измерений, полученный в первой лаборатории, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

$\bar{X}_{2,\text{лаб}}$ - результат измерений, полученный во второй лаборатории, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

\bar{X}_{cp} - среднее арифметическое результатов измерений в обеих лабораториях, $\text{мг}/\text{дм}^3$.

При выполнении условий (5) и (6) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 5 - Значения пределов воспроизводимости и критической разности для доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами, полученными в разных лабораториях), R , %	Критическая разность (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $CD_{0,95}$, %
Питьевые воды		
от 0,0005 до 0,005 вкл.	56	50
свыше 0,005 до 0,05 вкл.	34	29
свыше 0,05 до 25,0 вкл.	22	20
Природные и сточные воды		
от 0,0005 до 0,01 вкл.	70	62
свыше 0,01 до 1,0 вкл.	48	43
свыше 1,0 до 25,0 вкл.	34	31

Примечание - В Рекомендациях РМГ 76-2004 критическая разность называется пределом воспроизводимости для двух результатов анализа, и для нее используется обозначение R

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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 повторяемости, среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и показателей правильности.

Оперативный контроль процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K_3 . Образцами для контроля являются рабочие пробы природных, сточных и питьевых вод. Объем отобранный пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = |X' - X - C_d|, \quad (7)$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации фенолов в рабочей пробе (п.10), мг/дм³;

X' - результат контрольного измерения массовой концентрации фенолов в пробе с известной добавкой (п.10), мг/дм³;

C_d - величина добавки фенолов, мг/дм³.

Величина добавки должна составлять от 50 до 150 % от содержания фенолов в исходной пробе. Объем добавки не должен превышать 5 % объема пробы. Если содержание фенолов в исходной пробе меньше нижней границы диапазона измерений, то величина добавки должна в 2 – 3 раза превышать нижнюю границу диапазона измерений. Величину добавки (C_d , мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$C_d = \frac{C_o \cdot V_o}{V}, \quad (8)$$

где C_o - массовая концентрация фенолов в стандартном образце (аттестованной смеси), использованном для внесения добавки, мг/дм³;

V_o - объем стандартного образца (аттестованной смеси), внесенного в качестве добавки, см³;

V - объем пробы, см³.

Норматив контроля K_3 рассчитывают по формуле

$$K_3 = \sqrt{U_{n,X}^2 + U_{n,X'}^2} \quad (9)$$

где $U_{n,X}$ и $U_{n,X'}$ - показатели точности результатов измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации фенолов в рабочей

пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм³.

Если в лаборатории установлены значения расширенной относительной неопределенности ($\tilde{U}_{л,X}$ и $\tilde{U}_{л,X'}$), то значения $U_{л,X}$ и $U_{л,X'}$ вычисляют по формулам:

$$U_{л,X} = 0,01 \cdot \tilde{U}_{л,X} \cdot X; U_{л,X'} = 0,01 \cdot \tilde{U}_{л,X'} \cdot X' \quad (10)$$

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_{\kappa} \leq K_{\delta}, \quad (11)$$

Если неравенство (11) не выполняется, то процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

Примечание - Допустимо показатели точности измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражений: $U_{л} = 0,84 \cdot U(X)$ или $U_{л} = 0,84 \cdot U(\bar{X})$ в зависимости от числа выполняемых параллельных определений (значения $U(X)$ и $U(\bar{X})$ вычисляют по формулам (4) и (3) соответственно), с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)
БЮДЖЕТ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Бюджет неопределенности измерений приведен в таблицах А.1 и А.2.

Таблица А.1 - Бюджет неопределенности измерений (питьевые воды)

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		1	2	3
Опорное значение величины добавки u_1 , %	B	1,9	1,5	1,5
Установление величины смещения методом добавок u_2 , %	A	8,8	5,8	3,5
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости* u_r , %	A	13,0	8,0	5,0
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности** $u_{(T,O,E)}$, %	A	17,5	10,0	7,2
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c , %		20	12	8
Расширенная относительная неопределенность $U_{\text{отн}}(X)$ (коэффициент охвата $k = 2$) результата единичного измерения, %		40	24	16
Расширенная относительная неопределенность $U_{\text{отн}}(\bar{X})$ (коэффициент охвата $k = 2$) среднего арифметического результатов двух параллельных определений, %		36	21	14

Примечания

- Графа 1 соответствует диапазону значений массовой концентрации фенолов от 0,0005 до 0,005 мг/дм³ вкл. графа 2 - диапазону выше 0,005 до 0,05 (вкл.) мг/дм³, графа 3 - диапазону выше 0,05 до 25 мг/дм³ (вкл.).
- (*) Учитено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности
- (**) Факторы «время», «оператор», «оборудование»

Таблица А.2 - Бюджет неопределенности измерений (природные и сточные воды)

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		1	2	3
Опорное значение величины добавки u_1 , %	B	1,9	1,5	1,5
Установление величины смещения методом добавок u_2 , %	A	14,0	7,5	5,5
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости* u_r , %	A	17,0	10,0	7,0
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности** $u_{I(T.O.E)}$, %	A	20,5	15,0	10,5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c , %		25	17	12
Расширенная относительная неопределенность $U_{\text{отн}}(X)$ (коэффициент охвата $k=2$) результата единичного измерения, %		50	34	24
Расширенная относительная неопределенность $U_{\text{отн}}(\bar{X})$ (коэффициент охвата $k=2$) среднего арифметического результатов двух параллельных определений, %		44	31	22
П р и м е ч а н и я				
1. Графа 1 соответствует диапазону значений массовой концентрации фенолов от 0,0005 до 0,01 мг/дм ³ вкл. графа 2 - диапазону выше 0,01 до 1,0 (вкл.) мг/дм ³ , графа 3 - диапазону выше 1,0 до 25 мг/дм ³ (вкл.).				
2. (*) Учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности				
3. (**) Факторы «время», «оператор», «оборудование»				

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)
СХЕМА УСТАНОВКИ ДЛЯ ОТГОНКИ ФЕНОЛОВ

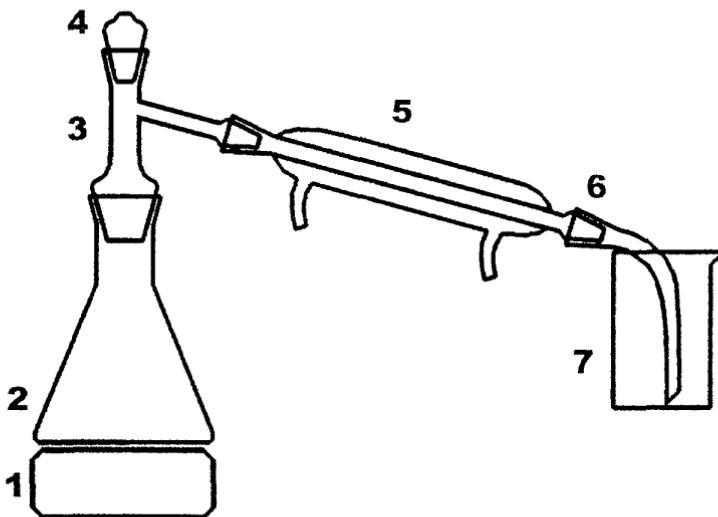


Рис.Б.1 - Схема установки для отгонки фенолов

1- электроплитка, 2- плоскодонная колба, 3- насадка, 4- пробка, 5- холодильник,
6- аллонж, 7- приемник

**ПРИЛОЖЕНИЕ В
(рекомендуемое)
ПОДГОТОВКА ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДЫ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
ИЗМЕРЕНИЙ**

При выполнении измерений массовой концентрации фенолов необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды, руководствуясь следующими правилами.

В.1 Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированную серную кислоту или концентрированную азотную кислоту. КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ использовать для мытья соду, щелочи, все виды синтетических моющих средств, хромовую смесь.

В.2 Посуда предварительно отмывается водопроводной водой, затем в нее наливают приблизительно на 1/2 объема кислоту (п.В.1) и тщательно обмывают ею всю внутреннюю поверхность, а затем выливают в специальный сосуд. Пипетки при помощи груши несколько раз заполняют кислотой выше метки. После промывания посуды водопроводной водой (не менее 5 раз) ее окончательно сполоскивают дистиллированной водой (2-3 раза).

В.3 Для каждого раствора необходимо использовать свою пипетку. Раствор из колбы наливают в стаканчик и из него набирают в пипетку. ЗАПРЕЩАЕТСЯ погружать пипетку во весь объем раствора во избежание загрязнения.

В.4 Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения фенолов.

В.5 Запрещается смазывать шлифы и краны делительной воронки всеми видами смазок. Если смазка присутствует, то ее обязательно удаляют. Для этого ее сначала снимают механически фильтровальной бумагой, затем носик воронки и кран замачивают на несколько часов в хлороформе. После этого воронку моют серной кислотой и водой (п.В.2).

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(рекомендуемое)
**ПОРЯДОК ГРАДУИРОВКИ И ИЗМЕРЕНИЯ ПРОБ НА
АНАЛИЗАТОРАХ МОДИФИКАЦИЙ «ФЛЮОРАТ-02-1» И
«ФЛЮОРАТ-02-3»**

При проведении предварительной градуировки анализатора по п.8.4.1 методики установку режима «Фон» проводят по дистиллированной воде, а параметра «А» в режиме «Градуировка» - по раствору фенола массовой концентрации 1 мг/дм³ (п.8.3.4). Параметр «С» задают равным 1,000.

Градуировку анализатора по п.8.6 проводят следующим образом. Кювету с градуировочным раствором № 1 помещают в кюветное отделение и нажимают клавишу «Ф». Значение фонового сигнала, появляющееся на индикаторе анализатора, записывают в журнал.

Далее в память анализатора вводят значение «С» = 1,000 и помещают в кюветное отделение кювету с градуировочным раствором № 2, после чего нажимают клавишу «Г». Значение градуировочного множителя, появляющееся на индикаторе анализатора, также записывают в журнал. Допускается вводить известное значение градуировочного множителя с клавиатуры.

После градуировки анализатора проводят контроль построения градуировочной характеристики согласно п.8.7 методики, поменяя кювету с соответствующим образцом в кюветное отделение анализатора и нажимая клавишу «И». Измеренное значение высвечивается на табло. Аналогичным образом измеряют подготовленные растворы проб.

При использовании анализаторов модификаций «Флюорат-02-1» и «Флюорат-02-3» контроль стабильности градуировочной характеристики не проводят, поскольку градуировка анализатора проводится заново после каждого включения анализатора в сеть.

0014

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО
об аттестации методики (метода) измерений

№ 223.1.0107/01.00258/2010

Методика измерений массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в пробах
питьевых, природных и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости
«Флюорат-02»,
предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава
питьевых, природных и сточных вод,
разработанная ООО «Люмэкс-маркетинг», 199155, г. Санкт-Петербург, Морская
набережная, дом 31, корпус 1, литер «А»,
и содержащаяся в ПНДФ 14.1:2:4.182-02 «Методика измерений массовой концентрации
фенолов (общих и летучих) в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим
методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02», 2010 г., на 29 листах

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008
№ 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

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

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод)
измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 3 л.

Зам.директора по научной работе

Зав.лабораторией

Дата выдачи: 24.09.2010г.

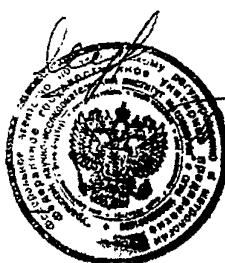
Рекомендуемый срок пересмотра
методики (метода) измерений:

МП:

С.В.Медведевских

Г.И.Терентьев

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



ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 223.1.0107/01.00258/2010 об аттестации
регистрационный номер

методики измерений массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в пробах природных, питьевых
и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»,
на 3 листах

1 Показатели точности измерений¹ приведены в таблице 1.1

Таблица 1.1 - Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Наименование компонента	Диапазон измерений, мг/дм ³	Суммарная стандартная относительная неопределенность, <i>u</i> , %	Расширенная относительная неопределенность ² , <i>U</i> ₁ , при коэффициенте охвата <i>k</i> = 2 (для единичного результата измерения), %	Расширенная относительная неопределенность ³ , <i>U</i> ₂ , при коэффициенте охвата <i>k</i> = 2 (для среднего арифметического результата двух параллельных определений), %
Питьевые воды				
Фенолы (общие и летучие)	от 0,0005 до 0,005 включ.	20	40	36
	св. 0,005 до 0,05 включ.	12	24	21
	св. 0,05 до 25 включ.	8	16	14
Природные и сточные воды				
	от 0,0005 до 0,01 включ.	25	50	44
	св. 0,01 до 1 включ.	17	34	31
	св. 1 до 25 включ.	12	24	22

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации фенолов (общих и летучих)

Таблица 2.1 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в питьевых водах

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		В диапазоне от 0,005 до 0,005 включ. (мг/дм ³)	В диапазоне св. 0,005 до 0,05 включ. (мг/дм ³)	В диапазоне св. 0,05 до 25 включ. (мг/дм ³)
Опорное значение величины добавки <i>m</i> ,	В	1,9	1,5	1,5
Установление величины смещения методом добавок <i>u</i> ,	А	8,8	5,8	3,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости ⁴ , <i>u</i> ,	А	13,0	8,0	5,0
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, <i>u</i> ₁ (тоб)	А	17,5	10,0	7,2
Суммарная стандартная относительная неопределенность, <i>u</i> , %		20	12	8
Расширенная относительная неопределенность, <i>U</i> ₁ , при <i>k</i> =2 (для единичного результата измерения), %		40	24	16
Расширенная относительная неопределенность, <i>U</i> ₂ , при <i>k</i> =2 (для среднего арифметического результата двух параллельных определений), %		36	21	14

Эксперт в области аттестации
методик (методов) измерений
(сертификат № RUM 01.111.33.00233-2)
Дата выдачи: 24.09.2010г.

Кочергина О.В. Кочергина

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 Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности Р = 0,95.

⁴ Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ
к свидетельству № 223.1.0107/01.00258/2010 об аттестации
регистрационный номер

методики измерений массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»,
на 3 листах

Таблица 2.2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в природных и сточных водах

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		В диапазоне от 0,0005 до 0,005 включ. (мг/дм ³)	В диапазоне св. 0,005 до 0,05 включ. (мг/дм ³)	В диапазоне св. 0,05 до 25 включ. (мг/дм ³)
Опорное значение величины добавки u_1	В	1,9	1,5	1,5
Установление величины смещения методом добавок u_2	А	14,0	7,5	5,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости ⁵ , u ,	А	17,0	10,0	7,0
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, $u_{(10\%)}$	А	20,5	15,0	10,5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u , %		25	17	12
Расширенная относительная неопределенность, U_1 , при $k=2$ (для единичного результата измерения), %		50	34	24
Расширенная относительная неопределенность, U_3 , при $k=2$ (для среднего арифметического результата двух параллельных определений), %		44	31	22

3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Таблица 3.1 – Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в питьевых водах

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности Р=0,95, %		
		В диапазоне от 0,0005 до 0,005 включ. (мг/дм ³)	В диапазоне св. 0,005 до 0,05 включ. (мг/дм ³)	В диапазоне св. 0,05 до 25 включ. (мг/дм ³)
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r	36	22
			14	
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R^6	56	34
			22	

Эксперт в области аттестации методик (методов) измерений (сертификат № RUM 01.111.33.00233-2)

Дата выдачи: 24.09.2010г.

О.В. Кочергина

⁵ Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности

⁶ Результаты измерений на идентичных пробах вод, 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.

Лист 3 из 3

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯк свидетельству № 223.1.0107/01.00258/2010 об аттестации
регистрационный номер

методики измерений массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»,
на 3 листах

Т а б л и ц а 3.2 – Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений массовой концентрации фенолов (общих и летучих) в природных и сточных водах

Наименование операции	Контролируемая (прроверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности Р=0,95, %		
		В диапазоне от 0,0005 до 0,01 включ. (мг/дм ³)	В диапазоне св. 0,01 до 1 включ. (мг/дм ³)	В диапазоне св. 1 до 25 включ. (мг/дм ³)
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	<i>r</i>		
		48	28	20
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	<i>R'</i>		
		70	48	34

Эксперт в области аттестации
методик (методов) измерений
(сертификат № RUM 01.111.33.00233-2)
Дата выдачи: 24.09.2010г.

O.B. Kochergina

⁷ Результаты измерений на идентичных пробах вод, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости (*R*) в среднем не чаще одного реза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений.