

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

УТВЕРЖДАЮ

**Директор ФБУ «Федеральный центр
анализа и оценки техногенного**

влияния»



С.А. Хахалин

2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

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

ПНД Ф 14.1:2:4.177-02

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**

**МОСКВА 2002 г.
(издание 2011 г.)**

Право тиражирования и реализации принадлежит ФБУ «ФЦАО».

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

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации фенола (гидроксибензол) в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газожидкостной хроматографии в диапазоне измерений от 0,5 до 200 мкг/дм³ без предварительного разбавления и концентрирования пробы.

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

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

2 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

2.1 Нормы погрешности измерений

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

Таблица 1 - Нормы погрешности измерений

Диапазон измерений, мкг/дм ³	Нормы погрешности измерений, ± δ _н , %
Питьевые воды	
от 0,5 до 5,0 вкл.	50
св. 5,0	35
Природные и сточные воды	
от 0,5 до 5,0 вкл.	60
св. 5,0	42

2.2 Приписанные характеристики погрешности измерений и ее составляющих

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

Таблица 2 - Диапазон измерений, значения показателей точности¹,
правильности, повторяемости и воспроизводимости²

Диапазон измерений, мкг/дм ³	Показатель повторяемо- сти (относи- тельное сред- нее квадрати- ческое откло- нение повто- ряемости), σ_r , %	Показатель вос- производимости (относительное среднее квадрати- ческое отклонение воспроизводимо- сти), σ_R , %	Показатель правильности (границы отно- сительной сис- тематической погрешности при доверительной вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы отно- сительной по- грешности при доверитель- ной вероятности $P=0,95$), $\pm\delta$, %
Питьевые, природные воды				
от 0,5 до 5,0 вкл.	9	17	20	39
св. 5,0 до 8,0 вкл.	8	11	13	25
св. 8,0 до 20,0 вкл.	4	8	11	19
св. 20,0 до 200 вкл.	3	3	8	10
Сточные воды				
от 0,5 до 8,0 вкл.	9	17	20	39
св. 8,0 до 25,0 вкл.	4	8	11	19
св. 25,0 до 200 вкл.	3	5	11	15

Значения показателя точности методики используют при:

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

3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

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

Для количественного расчета хроматограмм применяют метод абсолютной градуировки.

Для загрязненных вод предусмотрена предварительная отгонка фенола с водяным паром.

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

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

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

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

4.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование.

Хроматограф газовый с электронозахватным детектором "Хроматэк-Кристалл 5000". Регистрационный номер хроматографа № 18482-06 согласно Госреестра средств измерений, допущенных к применению в Российской Федерации.

Колонка насадочная стеклянная длиной 1м, внутренним диаметром 2-3 мм, заполненная хроматоном N-AW-DMCS или инертоном N-AW-DMCS зернением 0,125-0,160 мм или 0,16-0,20 мм с 5% содержанием Reoplex -400.

Весы лабораторные общего назначения высокого класса точности по ГОСТ Р 53228- 2008.

Микрошприц МШ-10, вместимостью 10мм³ по ТУ 2.833.106.

Пипетки градуированные вместимостью 1; 2; 5; 10; 20 см³ 2 класса точности по ГОСТ 29227-91.

Колбы мерные вместимостью 50; 100; 200 см³ 2 класса точности по ГОСТ 1770-74

Цилиндры мерные вместимостью 100 см³ по ГОСТ 1770-74.

Пробирки стеклянные П4-25-14/23ХС по ГОСТ 25336-82.

Аппарат для перегонки фенола с паром:

- круглодонная колба для перегонки К-1-250-29/32 ТС по ГОСТ 25336-82;

- холодильник ХШ-3-200-14/23-ХС по ГОСТ 25336-82;

- переход П-1-29/32-14/23 по ГОСТ 25336-82;

- каплеуловитель КО-14/23-100 ХС.

- колба-приемник, колба коническая, К,-2-100-34 ТХС ГОСТ 25336-82.

Хроматон N-AW-DMCS или Инертон N-AW-DMCS с зернением 0,125-0,160 мм; или 0,16-0,20 мм.

Колба плоскодонная П1-250-29/32 ТС ГОСТ 25336 -82

Компьютер персональный с программным обеспечением.

Песчаная баня.

4.2 Реактивы и государственные стандартные образцы (ГСО).

Кислота серная, хч по ГОСТ 4204-77

Бром, хч по ГОСТ 4109-79

Калий бромистый, хч по ГОСТ 4160-74

Натрий сернистокислый, хч по ГОСТ 195-77

Натрия гидроокись, хч по ГОСТ 4328-77

Гексан, хч по ТУ 6-09-3375-79

Хлороформ, хч по ТУ 6-09-4026-85

Вода бидистиллированная по ГОСТ Р 52501-2005

ГСО 7270-96 Государственный стандартный образец состава раствора фенола, с аттестованным значением массовой концентрации фенола 1 мг/см³ с погрешностью аттестованного значения не более 1 % при доверительной вероятности Р=0,95

Неподвижная жидккая фаза Reoplex-400 (Пропиленгликоль - 1, 2 – адипинат).

Азот газообразный по ГОСТ 9293-74.

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

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений массовой концентрации фенола соблюдают следующие требования:

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

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

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

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

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

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

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

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

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

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

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 При выполнении измерений соблюдаают следующие условия:

температура воздуха	(20±5) °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±10) В
частота переменного тока	(50±1) Гц

7.2 При выполнении измерений соблюдаают следующие условия хроматографического анализа:

температура колонки – 180 °C;

температура испарителя – 210 °C;

температура детектора -280 °C;

ориентировочное время удерживания фенола - 4'30'';

объемная скорость газа-носителя (азота) - 50 см³/мин.

8 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

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

8.2 Пробы воды отбирают в стеклянные бутыли с притертymi или плотно завинчивающимися пробками. Объем отбираемой пробы воды для определения фенола должен быть не менее 0,5 дм³.

8.3 Пробы анализируют не позднее, чем через 4 часа после отбора или в течение суток при условии хранения в холодильнике при температуре не выше 4 °C. Консервированную пробу (4 г гидроксида натрия на 1 дм³ пробы) можно хранить в холодильнике при температуре не выше 4 °C в течение трех суток.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

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

9.1 Подготовка сорбента и заполнение хроматографической колонки

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

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

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

Заполненную колонку устанавливают в термостат хроматографа, не подсоединяя к детектору, и кондиционируют в токе газа-носителя (азота) с расходом 30 см³/мин в следующем режиме: поднимают температуру от 40 до 200 °C со скоростью 4 °C/мин и термостатируют при температуре 200 °C в течение 24 часов.

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

9.2 Подготовка прибора

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

9.3 Приготовление растворов

9.3.1 Приготовление разбавленного (1:3) раствора серной кислоты

В термостойкий химический стакан помещают 60 см³ бидистиллированной воды, при непрерывном помешивании приливают 20 см³ концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают. Срок хранения неограничен.

9.3.2 Приготовление 10%-ного раствора сернистокислого натрия

10,0 г сернистокислого натрия растворяют в 90 см³ бидистиллированной воды. Срок хранения - 1 месяц.

9.3.3 Приготовление бромирующего реагента

В 80 см³ бидистиллированной воды растворяют 20,0 г бромистого калия; к полученному раствору приливают 0,5 см³ брома. Раствор хранят в темной склянке. Срок хранения – 1 месяц.

9.3.4 Приготовление градуировочных растворов фенола

В качестве основного градуировочного раствора используют ГСО состава раствора фенола с массовой концентрацией 1 мг/см³.

Промежуточные градуировочные растворы с массовой концентрацией фенола 10 мг/дм³ и 1 мг/дм³ готовят последовательным разбавлением основного градуировочного раствора.

Промежуточный градуировочный раствор № 1

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1 см³ ГСО, доводят до метки бидистиллированной водой, перемешивают. Массовая концентрация фенола в растворе составляет 10 мг/дм³. Раствор хранят в холодильнике не более 1 месяца.

Промежуточный градуировочный раствор № 2

Готовят из раствора № 1 путем разбавления. Для этого 10 см³ раствора № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят бидистиллированной водой до метки. Массовая концентрация фенола в полученном растворе составляет 1 мг/дм³. Раствор хранят в холодильнике не более двух недель.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 3.

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

Таблица 3 – Приготовление градуировочных растворов фенола

Компоненты	Объемы для приготовления градуировочных растворов, см ³	Массовая концентрация фенола в градуировочном растворе, мкг/дм ³
раствор № 1 бидистиллированная вода	2 до 100	200
раствор № 1 бидистиллированная вода	0,75 до 50	150
раствор № 1 бидистиллированная вода	1 до 100	100 (раствор № 3)
раствор № 2 бидистиллированная вода	4 до 100	40
раствор № 2 бидистиллированная вода	2 до 100	20
раствор № 2 бидистиллированная вода	1 до 100	10
раствор № 3 бидистиллированная вода	4 до 100	4
раствор № 3 бидистиллированная вода	2 до 100	2
раствор № 3 бидистиллированная вода	1 до 100	1
раствор № 3 бидистиллированная вода	1 до 200	0,5

При приготовлении градуировочных растворов используют пипетки и мерные колбы.

9.4 Установление градуировочной характеристики

9.4.1 В пробирки с притертой пробкой вместимостью 25 см³ отбирают по 20 см³ приготовленных градуировочных растворов фенола с массовыми концентрациями от 0,5 до 200 мкг/дм³. В каждую пробирку добавляют по 2 см³ бромирующего реагента и 0,4 см³ разбавленной (1:3) серной кислоты. Избыток брома удаляют, добавив к раствору 0,4 см³ 10 %-го раствора сернистокислого натрия. После добавления каждого реагента содержимое пробирки тщательно перемешивают. Для экстракции образовавшегося в результате проведенной реакции трибромфенола в пробирку вносят пипеткой 2 см³ гексана, пробирку энергично встряхивают в течение 30 секунд. После разделения слоев 3 мм³ гексанового экстракта микрошприцем вводят в испаритель хроматографа.

9.4.2 В условиях в соответствии с п.7 гексановый экстракт хроматографируют трижды, рассчитывая каждый раз относительный градуировочный коэффициент (*k*) как отношение площади пика (*S*, мм² или ед. счета) к массовой концентрации фенола в градуировочном растворе (*C*, мкг/дм³). Полученные значения градуировочного коэффициента усредняют.

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

Пример типовой хроматограммы фенола представлен в Приложении 1.

9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

$$|\bar{X} - C| \leq K_{rp}, \quad (1)$$

где \bar{X} – результат контрольного измерения массовой концентрации фенола в образце для градуировки, мкг/дм³;

C – аттестованное значение массовой концентрации фенола в образце для градуировки, мкг/дм³;

K_{rp} – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/дм³.

$$K_{rp} = 0,01 \cdot C \cdot 1,96 \sigma_{Rl} \quad (2)$$

где σ_{Rl} – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизии, установленное при реализации методики в лаборатории.

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

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

10 ПОРЯДОК ВЫПЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Вариант 1

В стеклянную пробирку с притертой пробкой вместимостью 25 см³ помещают пипеткой 20 см³ анализируемой воды и проводят анализ, как описано в п. 9.4.

10.2 Вариант 2

Для сточных вод необходимо проводить предварительную отгонку фенолов с водяным паром. В круглодонную колбу аппарата для отгонки фенола помещают 100 см³ анализируемой воды, подкисляют ее несколькими каплями разбавленной серной кислоты до pH = 3-4 ед.рН. Колбу помещают на плитку, присоединяют каплеуловитель и холодильник. Когда объем отгона в приемной колбе составит примерно 75 см³ (на колбе заранее следует сделать соответствующую метку), отгонку прекращают. Отогнанную воду переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки бидистиллированной водой. Из мерной колбы пипеткой отбирают 20 см³ воды в стеклянную пробирку с притертой пробкой и проводят анализ, как описано в п. 9.4.

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

Для количественного расчета хроматограмм применяют метод абсолютной градуировки.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

где X – массовая концентрация фенола в пробе, мкг/дм³;

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

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

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

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad (4)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot \bar{X}, \quad (5)$$

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

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

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

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

$$Q(0,95; 4) = 3,63;$$

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

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

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

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

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

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

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Результаты измерений массовой концентрации фенола в пробе \bar{X} , мкг/дм³, представляют в виде (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего документа):

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

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

Δ – абсолютная погрешность измерений массовой концентрации фенола, мкг/дм³, вычисляемая по формуле:

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

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

U – расширенная неопределенность при $k = 2$, мг/дм³, вычисляемая по формуле:

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

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

П р и м е ч а н и е - Числовые значения результата измерений оканчиваются цифрой того же разряда, что и значение показателя точности методики измерений (абсолютной погрешности измерений массовой концентрации определяемого компонента).

Допустимо результат измерений представлять в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta_n, \text{ мкг/дм}^3,$$

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

$$\bar{X} \pm U_i, \text{ мкг/дм}^3,$$

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

П р и м е ч а н и е - При необходимости (в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, раздел 5.2) для результата измерений \bar{X} указывается количество параллельных определений и способ установления результата измерений.

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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

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

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

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

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq 0,01 \cdot R_s \cdot \bar{X}, \quad (7)$$

где \bar{X}_1 , \bar{X}_2 – результаты измерений массовой концентрации фенола в пробе, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, мкг/дм³;

\bar{X} – среднее арифметическое значение результатов измерений массовой концентрации фенола в пробе, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности, мкг/дм³;

R_s – значение предела внутрилабораторной прецизионности, %.

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

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

13.2.2 Контроль погрешности с использованием метода добавок

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = \bar{X}' - \bar{X} - C, \quad (8)$$

где \bar{X}' – результат контрольного измерения массовой концентрации фенола в пробе с известной добавкой, мкг/дм³;

\bar{X} – результат контрольного измерения массовой концентрации фенола в рабочей пробе, мкг/дм³;

C – величина добавки, мкг/дм³.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{\bar{X}'}^2 + \Delta_{\bar{X}}^2}, \quad (9)$$

где $\Delta_{\bar{x}, \bar{X}}$, $\Delta_{\bar{x}, \bar{X}'}$ - значения характеристик погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации определяемого компонента в рабочей пробе с добавкой и в рабочей пробе соответственно, мкг/дм³:

$$\Delta_{\bar{x}, \bar{X}'} = 0,01 \cdot \delta_{\bar{x}, \bar{X}'} \bar{X}',$$

$$\Delta_{\bar{x}, \bar{X}} = 0,01 \cdot \delta_{\bar{x}, \bar{X}} \bar{X}.$$

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

П р и м е ч а н и е. – Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_{\bar{x}} = 0,84 \cdot \Delta_x$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

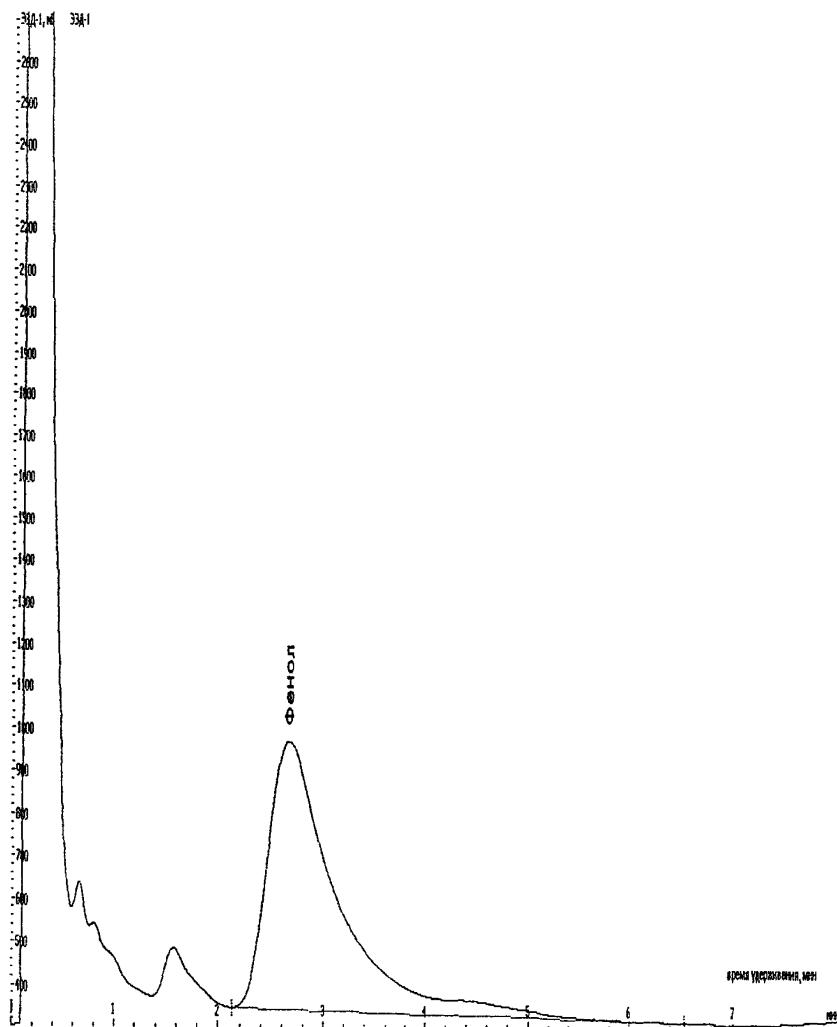
$$|K_k| \leq K \quad (10)$$

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

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

Приложение 1

Пример типичной хроматограммы фенола





000130

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)
Государственный научный метрологический институт

СВИДЕТЕЛЬСТВО
об аттестации методики (метода) измерений

№ 224.0153/01.00258/2011

Методика измерений массовой концентрации фенола в пробах питьевых, природных
и сточных вод методом газожидкостной хроматографии,
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений

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

разработанная Центральной специализированной инспекцией аналитического контроля
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику (метод)
Министерства экологии и природных ресурсов Республики Татарстан (420061, Республика
Татарстан, г. Казань, ул. Космонавтов, 59а)

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2.4.177-02 "Методика измерений массовой концентрации
обозначение и наименование документа, содержащего методику (метод), год утверждения, число страниц
фенола в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газожидкостной
хроматографии", год утверждения - 2011, на 15 стр.

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

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

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

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 л.

Зам. директора по научной работе С.В.Медведевских

Зав. лабораторией В.И.Панева

Дата выдачи 25.05.2011

Рекомендуемый срок пересмотра
методики (метода) измерений 25.05.2016



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

на 2 листах

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

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

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

^{“”} соответствует расширенной неопределенности $U_{\text{отн}}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k=2$.

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

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

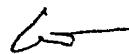
Старший инженер ФГУП «УНИИМ»,
 эксперт-метролог (сертификат № RUM 02.33.00508)

Ю.В. Канаева

- 3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений;
 - контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику измерений. Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

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



Ю.В. Канаева

Дата выдачи: 23.05.2011