

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

FEDERAL STATE
UNITARY ENTERPRISE
"D.I.MENDELEEV INSTITUTE
FOR METROLOGY"
(VNIIM)



ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ"
им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

19, Moskovsky pr.,
St. Petersburg,
190005, Russia

Fax: 7 (812) 713-01-14
Phone: 7 (812) 251-76-01
e-mail: info@vniim.ru
http://www.vniim.ru

190005, Россия,
г. Санкт-Петербург
Московский пр., 19

Факс: 7 (812) 713-01-14
Телефон: 7 (812) 251-76-01
e-mail: info@vniim.ru
http://www.vniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE

об аттестации методики (метода) измерений

№ 303/242-(01.00250-2008)-2012

Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом, разработанная ООО «Люмэкс-маркетинг» (199178, Российская Федерация, город Санкт-Петербург, Малый проспект Васильевского острова, дом 58, литер «А») и регламентированная в документе М 01-05-2012 «Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (Санкт-Петербург, 2012 г., 25 стр., проект ПНД Ф 14.1:2:4.128, редакция 2012 г.), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований, проведенных при разработке методики, а также теоретических исследований.

В результате аттестации методики установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства 07.08.2012

Директор ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



Н.И. Хенов

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Таблица 1 — Метрологические характеристики

Диапазон измерений массовой концентрации нефтепродуктов, мг/дм ³	Относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата $k=2$, U_{95} , %***
От 0,005 до 0,010 включительно	50
Свыше 0,010 до 0,50 включительно	35
Свыше 0,50 до 50 включительно	25

Примечания:

** Соответствует характеристике погрешности измерений - доверительным границам относительной суммарной погрешности измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$.

*** Установлено на основе совокупности данных, полученных для 290 проб в период с 1996 по 2012 гг. При оценке неопределенности учитывалось смещение относительно референтной методики измерений (ПНД Ф 14.1:2:4.3-95) реализующей НК спектрометрический метод с градуировкой по растворам трехкомпонентной смеси (37,5 % изоктана : 37,5 % гексадекана : 25 % бензола) в углеводе четыреххлористом.

*** Бюджет неопределенности измерений приведен в приложении 1 к свидетельству.

Нормативы

Таблица 2

Наименование операции	№ пункта в методике измерений	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив
Проверка чистоты гексана	8.2	Массовая концентрация нефтепродуктов в гексане	$C_{\text{гекс}} = 0,05 \text{ мг/дм}^3$
Проверка чистоты кюветы	8.3	Модуль разности сигналов флуоресценции для двух порций чистого гексана, отнесенный к среднему арифметическому значению	10 %
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	8.4	Модуль относительного отклонения найденного по градуировочной характеристике значения массовой концентрации нефтепродуктов (НП) в контрольном растворе от значения, приписанного этому раствору: - для диапазона 0,05-0,10 мг/дм ³ - для диапазона 0,10-0,50 мг/дм ³ - для диапазона 0,50-10 мг/дм ³	35 % 20 % 10 %
Контроль стабильности градуировочной характеристики (ГХ)	12.2	Модуль относительного отклонения найденного по градуировочной характеристике значения массовой концентрации нефтепродуктов (НП) в контрольном растворе от значения, находящегося в памяти прибора: - для диапазона 0,05-0,10 мг/дм ³ - для диапазона 0,10-0,50 мг/дм ³ - для диапазона 0,50-10 мг/дм ³	35 % 20 % 10 %
Контроль точности измерений	12.3	Модуль отклонения результата измерения массовой концентрации нефтепродуктов в контрольном образце от заданного значения	см. формулу (8) М 01-05-2012
Контроль условий эксплуатации	Б.2.3	• Отношение измеренного значения массовой концентрации НП в элюате к расчётному значению (4 мг/дм ³) • Модуль разности значений коэффициентов извлечения, полученных на разных хроматографических колонках	$0,75 \leq \eta_{\text{из}} \leq 1,05$ $ \eta_1 - \eta_2 \leq 0,1$

Руководитель НИО государственных эталонов в области физико-химических измерений

Л.А. Конопелько

Ведущий инженер

И.Ю. Ткаченко

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству об аттестации № 303/242 - (01.00250-2008) - 2012 от 07.08.2012

(на пяти листах), лист 1

Бюджет неопределенности измерений

Расчет расширенной неопределенности измерений проводился в соответствии с Руководством ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях», СПб 2002 г. (второе издание).

Полное уравнение измерений (1) сформировано на основе приведенных в методике формул для вычисления массовой концентрации нефтепродуктов (НП) в пробах природных, питьевых и сточных вод (раздел 10)

$$X = \frac{(C_{\text{нм}} \cdot K_1 - C_{\text{хот}}) \cdot V_2 \cdot K_2}{V_{\text{пр}} \cdot \eta} \cdot f_{\text{нп}} \cdot f_A \quad (1)$$

где X - массовая концентрация НП в пробе воды, мг/дм³;
 $C_{\text{нм}}$ - массовая концентрация НП в гексановом экстракте пробы, мг/дм³;
 $C_{\text{хот}}$ - массовая концентрация НП в гексановом экстракте холостой пробы, мг/дм³ (см. 9.2 М 01-05-2007);
 V_2 - объем гексана, взятый для экстракции, см³, равный 10 см³;
 η - коэффициент извлечения НП по п.Б.2.3 М 01-05-2007;
 K_1 - коэффициент разбавления экстракта (соотношение объемов цилиндра и аликвоты экстракта (см. 9.3 М 01-05-2007), если экстракт не разбавляли $K_1=1$);
 K_2 - коэффициент разбавления экстракта при очистке, равный соотношению объемов полученного элюата (25 см³) и исходной аликвоты экстракта, взятой для очистки;
 $V_{\text{пр}}$ - объем пробы, см³;
 $f_{\text{нп}}$ - фактор, обусловленный возможной неадекватностью определяемого нефтепродукта, нефтепродукту, выбранному в качестве градуировочного вещества - маслу турбинному Т22;
 f_A - фактор, обусловленный стандартным отклонением повторяемости в условиях промежуточной прецизионности.

Выражение (1) учитывает наибольшее количество факторов, влияющих на результат измерения, в том числе дополнительные (по отношению к приведенным в методике формулам) факторы $f_{\text{нп}}$ и f_A .

Относительная стандартная неопределенность конечного результата вычисляется исходя из квадратичной суммы относительных стандартных неопределенностей входных величин в полном уравнении измерений (с учётом коэффициентов чувствительности для первой составляющей) по формуле (2)

$$u_{\text{с}}^{\circ} = \sqrt{u_{\text{н}}^2 + u_A^2} = \sqrt{u_{C_{\text{нм}}}^2 + u_{V_2}^2 + u_{K_2}^2 + u_{V_{\text{пр}}}^2 + u_{\eta}^2 + u_{f_{\text{нп}}}^2} + S^2 \quad (2)$$

где $u_{\text{н}}$ - относительная стандартная неопределенность (в %), оцениваемая по типу В,
 u_A - относительная стандартная неопределенность (в %), оцениваемая по типу А, обусловлена разбросом результатов измерений массовой концентрации в промежуточной прецизионности. Связь между $u_{C_{\text{нм}}}$ и относительными стандартными неопределенностями величин в круглой скобке в формуле (1) выражается формулой

$$u_{C_{\text{нм}}} = \sqrt{u_{C_{\text{нм}}}^2 + u_{K_1}^2} \cdot \frac{(C_{\text{нм}} \cdot K_1)^2}{(C_{\text{нм}} \cdot K_1 - C_{\text{хот}})^2} + u_{C_{\text{хот}}}^2 \cdot \frac{(C_{\text{хот}})^2}{(C_{\text{нм}} \cdot K_1 - C_{\text{хот}})^2} \quad (3)$$

При соблюдении условий:

$u_{C_{\text{нм}}}$ существенно превышает u_{K_1} ;

$C_{\text{хот}} \leq 0,5 \cdot C_{\text{нм}}$ (см. 9.2 М 01-05-2007);

$u_{C_{\text{нм}}} = 17,5\%$, $u_{C_{\text{хот}}} = 17,5\%$ (наибольшие возможные значения по 8.4. М 01-05-2012);

$K=5$ (см. 9.2 М 01-05-2012);

Принимаем $u_{C_{\text{нм}}} = 1,1 \cdot u_{C_{\text{нм}}}$ (4).

Остальные составляющие формулы (2), оцениваемые по типу В, представляют собой: стандартную неопределенность измерения объема экстракта пробы u_{V_2} (в %); стандартную неопределенность, обусловленную повторным разбавлением элюата u_{K_2} (в %); стандартную неопределенность измерения объема пробы воды, взятой для анализа $u_{V_{\text{пр}}}$ (в %); стандартную неопределенность, обусловленную очисткой экстракта на оксиде алюминия u_{η} (в %); суммарную стандартную неопределенность, фактора, обуславливающего возможную неадекватность определяемого НП градуировочному веществу - маслу турбинному Т22 (дефиниционная составляющая) $u_{f_{\text{нп}}}$ (в %).

Стандартная неопределенность измерений массовой концентрации НП на анализаторе жидкости «Флюорат-02» $u_{C_{\text{нм}}}$ (в %) обусловлена процедурой приготовления раствора для градуировки с массовой концентрацией НП $X_{\text{пр}}$ и неидеальной аппроксимацией градуировочной характеристики

$$u_{C_{\text{нм}}} = \sqrt{u_{X_{\text{пр}}}^2 + u_{\text{апр}}^2} \quad (5)$$

Приготовление раствора для градуировки с массовой концентрацией НП $X_{\text{пр}}$ (мг/дм³) описывается выражением

$$X_{\text{пр}} = \frac{X_{\text{ГСО}} \cdot V_{\text{ГСО}} \cdot V_{100}}{V_1 \cdot V_2} \quad (6)$$

где $X_{\text{ГСО}}$ - массовая концентрация НП (масла турбинного Т22) в стандартном образце ГСО 7950-2001, равная 1 г/дм³;

$V_{\text{ГСО}}$ - объем стандартного образца, взятый для приготовления раствора НП в гексане с массовой концентрацией 100 мг/дм³, см³;

V_1 - объем приготавливаемого раствора НП в гексане с массовой концентрацией 100 мг/дм³, см³;

V_{100} - объем раствора НП в гексане с массовой концентрацией 100 мг/дм³, взятый для приготовления раствора для градуировки анализатора, см³;

V_2 - объем раствора для градуировки с массовой концентрацией НП 10 мг/дм³, см³.

Относительная суммарная стандартная неопределенность приписанного значения массовой концентрации НП ($u_{X_{\text{пр}}}$) в растворе для градуировки, выраженная в процентах, вычисляется по формуле

$$u_{X_{\text{пр}}} = \sqrt{u_{X_{\text{ГСО}}}^2 + u_{V_{\text{ГСО}}}^2 + u_{V_1}^2 + u_{V_{100}}^2 + u_{V_2}^2} \quad (7)$$

Относительные стандартные неопределенности в (7) вычислялись по формулам:

$$u_{VCO} = \frac{\delta_{VCO}}{2} \cdot 100, \quad u_{V_{CO}} = \frac{\Delta(V_{CO})}{\sqrt{6} \cdot V_{CO}} \cdot 100 \quad (8), \quad u_{V_1} = \frac{\Delta(V_1)}{\sqrt{6} \cdot V_1} \cdot 100 \quad (9), \quad u_{V_2} = \frac{\Delta(V_2)}{\sqrt{6} \cdot V_2} \cdot 100 \quad (10),$$

$$u_{V_{100}} = \frac{\Delta(V_{100})}{\sqrt{6} \cdot V_{100}} \cdot 100 \quad (11), \quad u_{V_2} = \frac{\Delta(V_2)}{\sqrt{6} \cdot V_2} \cdot 100 \quad (12)$$

Вычисления проводились для следующих значений величин в формулах (8)-(12): $\delta_{VCO}=3\%$, $V_{CO}=5 \text{ см}^3$, $\Delta(V_{CO})=0,05 \text{ см}^3$, $V_1=50 \text{ см}^3$, $\Delta(V_1)=0,12 \text{ см}^3$, $V_{100}=5 \text{ см}^3$, $\Delta(V_{100})=0,05 \text{ см}^3$, $V_2=50 \text{ см}^3$, $\Delta(V_2)=0,12 \text{ см}^3$.

Вычисление u_{exp} проводилось исходя из норматива приемлемости градуировочной характеристики указанного в пункте 8.4 методики

$$u_{exp} = \frac{C_x - C_x^{nom}}{C_x} / 2. \quad (13)$$

Относительная стандартная неопределенность объема экстракта пробы (u_V), формируется за счет применяемой мерной посуды (пипетки) и вычисляется по формуле

$$u_V = \frac{\Delta V_n}{\sqrt{6} \cdot V_n} \cdot 100. \quad (14)$$

Вычисление проводилось для следующих значений: $V=10 \text{ см}^3$, $\Delta V=0,1 \text{ см}^3$.

Относительная стандартная неопределенность, обусловленная повторным разбавлением элюата (u_{K_2} , в %)

$$u_{K_2} = \sqrt{u_{a1}^2 + u_V^2} \quad (15)$$

$$\text{где } u_{a1} = \frac{\Delta(V_{a1})}{\sqrt{3} \cdot V_{a1}} \cdot 100$$

$$u_V = \frac{\Delta(V_V)}{\sqrt{6} \cdot V_V} \cdot 100 \quad (17).$$

Вычисления проводились для следующих значений величин в формулах (16) и (17): $V_{a1}=2 \text{ см}^3$, $\Delta(V_{a1})=0,01 \text{ см}^3$, $\Delta(V_V)=0,08 \text{ см}^3$, $V_V=25 \text{ см}^3$.

Относительная стандартная неопределенность объема пробы ($u_{V_{пр}}$), так же формируется за счет применяемой мерной посуды (цилиндра) и вычисляется по формуле

$$u_{V_{пр}} = \frac{\Delta V_{пр}}{\sqrt{6} \cdot V_{пр}} \cdot 100. \quad (18)$$

Вычисление проводилось для следующего значения: $V=100 \text{ см}^3$, $\Delta V_{пр}=1 \text{ см}^3$.

Относительная стандартная неопределенность, обусловленная очисткой экстракта на оксиде алюминия (u_{η})

$$u_{\eta} = \frac{S_{om}}{\sqrt{m}} \quad (19)$$

рассчитывалась, на основе оценки стандартного отклонения, относительных отклонений измеренных значений массовой концентрации НП в очищенном экстракте (элюате) от заданных значений.

При $m=6$ и $\eta=0,8$ было получено $S_{om}=5,7\%$.

Для оценивания относительной суммарной стандартной неопределенности, обусловленной возможной неадекватностью типа нефтепродукта градуировочному веществу, были использованы данные по расхождению результатов, полученных методом ИК-спектроскопии и флуориметрическим методом в ряде лабораторий, использующих оба метода для общего массива из 290 проб. Расчет суммарной стандартной неопределенности ($u_{НП}$, %), выраженной в процентах, проведен по близким к расчетным робастным значениям, по формуле

$$u_{НП} = \sqrt{H15^2 + 1,5S_{H15}^2} \quad (20)$$

для среднего $H15$, равного $10,3\%$, и стандартного отклонения S_{H15} , равного $1,9$. Данные приведены в отчете о метрологической аттестации методики измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (М 01-05-97, СПб, 1997).

u_A оценены на основании стандартных отклонений повторяемости, установленных при аттестации методики измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (М 01-05-97). Значения стандартных отклонений повторяемости, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений массовой концентрации НП, мг/дм ³	Относительное стандартное отклонение повторяемости S_r , %
От 0,005 до 0,010 включ.	11,3
Св. 0,010 до 0,50 включ.	9,6
Св. 0,50 до 50 включ.	4,6

В связи с тем, что согласно методике анализируют одну пробу, относительная стандартная неопределенность типа u_A принята равной S_r .

$$\text{Относительная расширенная неопределенность: } U^0 = 2 \cdot u_C^0 \quad (21)$$

Значения составляющих неопределенности и результаты вычислений приведены в таблице 1.

Приложение к свидетельству об аттестации
№ 303/242 - (01.00250-2008) - 2012


(на пяти листах), лист 5

Таблица 1 Составляющие неопределённости измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых и сточных вод

Источник неопределённости	Тип оценки ^{*)}	Относительная стандартная неопределённость, %, для диапазонов массовой концентрации НП, мг/дм ³		
		от 0,005 до 0,010 вкл.	свыше 0,010 до 0,50 вкл.	свыше 0,50 до 50 вкл.
Определение массовой концентрации нефтепродуктов на анализаторе «Флюорат-02 с учетом коэффициента чувствительности $u_{(1)} = 1,1 \cdot u_{C_{max}}$, включая:	B	19	11	5,8
• приготовление раствора для градуировки, $u_{X_{гр}}$	B	1,6		
• идеальную аппроксимацию градуировочной характеристики, $u_{гр}$	B	17	10	5
Измерение объема экстракта пробы, u_{V_2}	B	0,41		
Повторное разбавление элюата, u_{K_2}	B	---	---	1,4
Измерение объема пробы, $u_{V_{пр}}$	B	0,41		
Коэффициент, учитывающий неполную очистку экстракта на колонке с оксидом алюминия, u_{η}	A	2,3		
Фактор, отражающий возможную неадекватность типа определяемого нефтепродукта градуировочному веществу, $u_{\eta П}$	A	10		
Разброс результатов измерений массовой доли НП условиях повторяемости, S_r	A	11	9,2	4,4
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_C^0		24	18	13
Относительная расширенная неопределенность ($k=2$), U^0		48	36	26
	ПРИНЯТО	50	35	25

^{*)} Оценка (неопределенности) типа A получена путем статистического анализа ряда наблюдений. Оценка (неопределенности) типа B получена способом, отличным от статистического анализа ряда наблюдений.

Ведущий инженер



И.Ю. Ткаченко

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

Почтовый адрес: 125080, Москва, п/о 80, а/я 86
Т/ф: (495) 781-64-95; тел.: (495) 943 2 944;
(499) 713-01-85; (499) 713-01-86;
E-mail: info@fcao.ru
<http://www.fcao.ru>

«15» августа 2012 г. № 03/2304

На № _____ от _____

[О внесении методик измерений в Реестр ПНД Ф]

Информируем Вас о том, что методики измерений, разработанные Вашей организацией, внесены в «Реестр методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга».

- Методика измерений массовой концентрации ртути в пробах природных, питьевых, минеральных, сточных вод атомно-абсорбционным методом с зеемановской коррекцией неселективного поглощения на анализаторе ртути РА-915 - ПНД Ф 14.1:2:4.271-2012 (М 01-51-2012).

- Методика измерений массовой доли водорастворимых форм катионов аммония, калия, натрия, магния, кальция, в почвах, грунтах, глинах, торфе, осадках сточных вод, донных отложениях методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ» - ПНД Ф 16.1:2:2.2.3.74-2012 (М 03-08-2011).

- Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» - ПНД Ф 14.1:2:4.128-98 (М 01-05-2012), издание 2012 г.

- Методика измерений бихроматной окисляемости (химического потребления кислорода) в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом с применением анализатора жидкости «Флюорат-02» - ПНД Ф 14.1:2:4.190-2003, издание 2012 г.

- Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» - ПНД Ф 16.1:2.21-98 (М 03-03-2012), издание 2012 г.

Заместитель директора



С.А.Хахалин

Попова Т.Н. (495) 781-64-95 доб. 150

