

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

Fax: 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

№ 304/242-(01.00250-2008)-2012

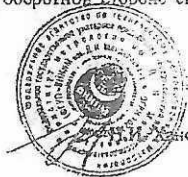
Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и образцах грунтов (песков) флуориметрическим методом, разработанная ООО «Люмэкс-маркетинг» (199178, Российская Федерация, город Санкт-Петербург, Милый проспект Васильевского острова, дом 58, литер «А») и регламентированная в документе М 03-03-2012 «Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (Санкт-Петербург, 2012 г., 25 стр., проект ПНД Ф 16.1.2.21, 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»



МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Диапазон измерений массовой доли нефтепродуктов (НП), мг/мл ¹	Относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата k=2 ^{***} , U _{95%} , % ^{****}
От 5,0 до 250 включ.	40
Св. 250 до 20·10 ³ включ.	25

Примечания:

¹ Единица системы СИ 1 мг/мл¹ соответствует 1 мг/кг или 0,001 мг/г.

² Соотношение характеристик погрешности измерений - доверительным интервалом относительной суммарной погрешности измерений для доверительной вероятности P = 0,95.

³ Установлено на основе совокупности данных, полученных в период с 1997 по 2012 гг. При оценке неопределенности учитывались смещения стандартной референтной методики измерений, реализующей ИК спектрометрический метод с градуировкой по газетарам трехкомпонентной смеси (37,3 % изоктан : 37,5 % гексанола : 25 % бензол) в углеводе четырехкратном.

⁴ Бюджет неопределенности измерений приведен в приложении к свидетельству.

Нормативы

Наименование операции	№ пункта в методике измерений	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив
Проверка чистоты гексана	8.2	Массовая концентрация нефтепродуктов в гексане: - при анализе незагрязненных или слабо загрязненных НП почв и грунтов; - при анализе загрязненных НП почв и грунтов	$C_{max} = 0,1 \text{ мг/мл}^2$ $C_{min} = 0,3 \text{ мг/мл}^2$
Проверка чистоты жюветы	8.3	Модуль разности сигналов флуоресценции для двух порций чистого гексана, относительный к среднему арифметическому значению	10 %
Проверка приспосаблимости градуировочной характеристики	8.4	Модуль относительного отклонения найденного по градуировочной характеристике значения массовой концентрации НП в контрольном растворе от значения, принятого этому раствору: - для диапазона 0,2-0,5 мг/мл ¹ - для диапазона 0,5-10 мг/мл ¹	20 % 10 %
Проверка чистоты экстрагента (хлороформа, хлористого метилена)	8.5	Массовая концентрация НП в экстрагенте: - при анализе незагрязненных или слабо загрязненных НП почв и грунтов; - при анализе загрязненных НП почв и грунтов	$C_{max} = 0,1 \text{ мг/мл}^2$ $C_{min} = 0,3 \text{ мг/мл}^2$
Контроль условий элюирования	8.6.3	Отношение измеренного значения массовой концентрации НП в элюате к расчетному значению (4 мг/мл) ¹ Модуль разности коэффициентов извлечения, полученных на разных хроматографических колонках	$0,75 \leq \eta_{изл} \leq 1,05$ $ \eta_1 - \eta_2 \leq 0,1$
Контроль стабильности градуировочной характеристики (ГХ)	12.2	Модуль относительного отклонения найденного по градуировочной характеристике значения массовой концентрации НП в контрольном растворе от значения, принятого в памяти прибора: - для диапазона 0,2-0,5 мг/мл ¹ - для диапазона 0,5-10 мг/мл ¹	20 % 10 %
Контроль повторяемости результатов измерений	12.3	Модуль разности результатов двух единичных измерений массовой доли НП, относенный к среднему арифметическому: - для диапазона 5,0-250 мг/мл ¹ - для диапазона 250-20·10 ³ мг/мл ¹	(при P = 0,95) 28 % 15 %
Подтверждение правильности применения методики методом добавок	Приложение Г	Определяется по формуле (Г.2) в М 03-03-2012	Определяется по формуле (Г.3) в М 03-03-2012

Руководитель НИО государственных эталонов в области физико-химических измерений

Л.А. Коноплёва
Л.А. Коноплёва

Ведущий инженер,

И.Ю. Ткаченко
И.Ю. Ткаченко

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству об аттестации № 304/242 - (01.00250-2008) - 2012 от 07.08.2012

(на четырех листах), лист 1

Бюджет неопределенности измерений

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

Полное уравнение измерений (1) сформировано на основе приведенных в методике (Раздел 10) формул для вычисления массовой доли нефтепродуктов (НП) в пробах почв и образцах грунтов (песков)

$$X = \frac{(C_{\text{нм}} \cdot K_2 \cdot K_3 - C_{\text{нм}}) \cdot V_2 \cdot f_{\text{НП}} \cdot f_A}{m \cdot \eta} \quad (1)$$

где $C_{\text{нм}}$ - массовая концентрация НП в очищенном гексановом экстракте (элюате), мг/дм³;

K_2 - коэффициент разбавления экстракта (соотношение объемов цилиндра и аликвоты экстракта, взятой для очистки на хроматографической колонке (см. 9.2 М 03-03-2012);

K_3 - коэффициент разбавления элюата (соотношение номинальной вместимости мерной колбы и аликвоты элюата, взятой для повторного разбавления (см. 9.2 М 03-03-2012);

$C_{\text{нм}}$ - массовая концентрация НП в элюате колоной пробки, мг/дм³;

V_2 - объем гексанового экстракта, см³ (см. 9.1.2 М 03-03-2012);

m - масса почвы (грунта), взятой для анализа, г;

η - коэффициент извлечения НП по 8.6.3 М 03-03-2012);

$f_{\text{НП}}$ - фактор, обусловленный возможной неадекватностью определяемого НП градуировочному веществу - маслу турбинному Т22;

f_A - фактор, обусловленный разбросом результатов измерений массовой доли НП в условиях повторяемости.

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)

$$u_c^0 = \sqrt{u_{C_{\text{нм}}}^2 + u_{K_2}^2 + u_{K_3}^2 + u_{V_2}^2 + u_m^2 + u_{f_{\text{НП}}}^2 + u_{f_A}^2} + S_r^2 \quad (2)$$

где $u_{C_{\text{нм}}}$ - относительная стандартная неопределенность (в %), оцениваемая по типу В,

u_{K_2} - относительная стандартная неопределенность (в %), оцениваемая по типу А, обусловлена разбросом результатов измерений массовой доли НП в условиях повторяемости.

Связь между u_c^0 и относительными стандартными неопределенностями величин в круглой скобке формулы (1) выражается следующим образом

$$u_c^0 = \sqrt{u_{C_{\text{нм}}}^2 + u_{K_2}^2 + u_{K_3}^2} \cdot \frac{(C_{\text{нм}} \cdot K_2 \cdot K_3)}{(C_{\text{нм}} \cdot K_2 \cdot K_3 - C_{\text{нм}})} + u_{C_{\text{нм}}}^2 \cdot \frac{(C_{\text{нм}})}{(C_{\text{нм}} \cdot K_2 \cdot K_3 - C_{\text{нм}})} \quad (3)$$

При соблюдении условий:

$C_{\text{нм}} \leq 0,5 \cdot C_{\text{нм}}$ (см. 9.2 М 03-03-2012);

$u_{C_{\text{нм}}} = 10\%$, $u_{C_{\text{нм}}} = 10\%$ (наибольшие возможные значения по 8.4. М 03-03-2012);

$K_2 = 5$ (см. 9.2 М 03-03-2012); $u_{K_2} = 1,2\%$;

$K_3 = 10$ (см. 9.3 М 03-03-2012); $u_{K_3} = 1,2\%$;

принимая $u_c^0 = \sqrt{u_{C_{\text{нм}}}^2 + u_{K_2}^2 + u_{K_3}^2} \quad (4)$.

Остальные составляющие формулы (2), оцениваемые по типу В, представляют собой: стандартную неопределенность измерения объема экстракта пробы u_{V_2} (в %); стандартную неопределенность измерения массы пробы u_m (в %); стандартную неопределенность, обусловленную очисткой экстракта на оксиде алюминия u_{η} (в %); 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 $X_{\text{ГСО}}$ и неидеальной аппроксимацией градуировочной характеристики

$$u_{C_{\text{нм}}} = \sqrt{u_{X_{\text{ГСО}}}^2 + u_{V_2}^2} \quad (5)$$

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

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

где $X_{\text{ГСО}}$ - массовая концентрация НП (масла турбинного Т22) в стандартном образце ГСО 7950-2001, равная 1,0 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 приготовляемого 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 ($u_{X_{\text{ГСО}}}$) в растворе для градуировки, выраженная в процентах, вычисляется по формуле

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

Относительные стандартные неопределенности в (7) вычислялись по формулам:

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

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

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

Вычисление $u_{\text{апр}}$ проводилось исходя из норматива приемлемости градуировочной характеристики, указанного в пункте 8.4 методики

$$u_{\text{апр}} = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 1/2 \quad (13)$$

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

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

Вычисления проводились для следующего значения: $V_V=25 \text{ см}^3$, $\Delta V_V=0,08 \text{ см}^3$.

Относительная стандартная неопределенность u_m формируется, исходя из требований к допустимой погрешности измерений массы навески, и вычисляется по формуле

$$u_m = \frac{100 \cdot \Delta_m}{\sqrt{3} \cdot m} \quad (15)$$

Вычисления проводились для среднего значения из регламентированного диапазона от 0,9 до 1,1 г: $m=1 \text{ г}$, $\Delta_m=0,01 \text{ г}$.

Относительная стандартная неопределенность, обусловленная очисткой экстракта на оксиде алюминия (u_η)

$$u_\eta = \frac{S_m}{\sqrt{m}} \quad (16)$$

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

При $n=6$ и $\eta = 0,8$ было получено $S_m=5,7 \%$.

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. Расчет суммарной стандартной неопределенности ($u_{НП}$, %), выраженной в процентах, проведен по близким к расчетным робастным значениям, по формуле

$$u_{НП} = \sqrt{H1S^2 + 1,5S_{H1}^2} \quad (17)$$

для среднего $H1S$, равного 10,3 %, и стандартного отклонения S_{H1S} , равного 1,9 %. Данные приведены в отчете о метрологической аттестации методики измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (ООО «Льомэкс-маркетинг», СПб, 2012 г.)

u_d оценены на основании стандартных отклонений повторяемости, установленных при аттестации методики измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (М 03-03-97). Значения стандартных отклонений повторяемости, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений массовой доли НП, мг/л	Относительное стандартное отклонение повторяемости S_r , %
От 5 до 250 включ.	10,1
Св. 250 до 20·10 ³ включ.	5,5

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

$$\text{Относительная расширенная неопределенность: } U^0 = 2 \cdot u_c^0 \quad (18)$$

Значения составляющих неопределенности и результаты вычислений приведены в таблице 1.

Таблица 1 Составляющие неопределенности измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и образцах грунтов (песков)

Источники неопределенности	Тип оценки ^{*)}	Относительная стандартная неопределенность, %, для диапазонов массовой доли НП, мг/л [*]	
		от 5,0 до 250 вкл.	св. 250 до 20·10 ³ вкл.
Определение массовой концентрации НП на анализаторе «Флюорат-02» u_{C_0} , включая:		10	5,5
• приготовление раствора для градуировки, u_{X_m}	B		1,6
• неидеальная аппроксимация градуировочной характеристики, $u_{инт}$	B	10	5
• коэффициент разбавления экстракта, u_{K_2}	B	-	1,2
• коэффициент разбавления элюата, u_{K_3}	B	-	1,2
Измерение объема экстракта, u_V	B		0,13
Измерение массы навески пробы, u_m	B		0,04
Коэффициент, учитывающий неполную очистку экстракта на колонке с оксидом алюминия, u_η	A		2,3
Фактор, отражающий возможную неадекватность типа определяемого нефтепродукта градуировочному веществу, $u_{НП}$	A		10
Разброс результатов измерений массовой доли НП в условиях повторяемости, S_r	A	10	5,5
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_c^0		18	13
Относительная расширенная неопределенность ($k=2$), U^0		36	26
	ПРИНЯТО	40	25

Примечания
^{*} Оценка (неопределенности) типа A получена путем статистического анализа ряда наблюдений. Оценка (неопределенности) типа B получена по таблицам, отвлеченным от статистического анализа ряда наблюдений.

Ведущий инженер



И.Ю. Ткаченко